

FACULTAD DE QUÍMICA



TEXTOS UNIVERSITARIOS

Mediciones y Métodos de Uso Común en el Laboratorio de Química

Segunda Edición Ampliada

Yo-Ying Chen
María Angélica del Valle
Nancy Valdebenito
Flavia Zacconi



Mediciones y Métodos de Uso Común en el Laboratorio de Química

EDICIONES UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
Vicerrectoría de Comunicaciones y Educación Continua
Alameda 390, Santiago, Chile

editorialedicionesuc@uc.cl
www.ediciones.uc.cl

Mediciones y Métodos de Uso Común en el Laboratorio de Química
Yo-Ying Chen
María Angélica del Valle
Nancy Valdebenito
Flavia Zacconi

Noviembre 2014
ISBN N° 978-956-14-1483-9

Segunda Edición Ampliada

Diseño:
versión | producciones gráficas ltda.

Impresor:
Salesianos Impresores S.A.

CIP-Pontificia Universidad Católica de Chile

Mediciones y métodos de uso común en el laboratorio de química / Yo-Ying Chen … [et al.]. – 2a. ed. ampliada.

Incluye bibliografía.

1. Química – Manuales de laboratorio
I. Chen Carrillo, Yo-Ying Adriana.

2014 540.285 + dc 23 RCAA2

FACULTAD DE QUÍMICA

Mediciones y Métodos de Uso Común en el Laboratorio de Química

Segunda Edición Ampliada

Yo-Ying Chen
María Angélica del Valle
Nancy Valdebenito
Flavia Zacconi





ÍNDICE

PRÓLOGO

Este libro, en su segunda edición, está dirigido especialmente a los estudiantes que posean en su currículo cursos en los cuales la experimentación sea parte esencial en el desarrollo de los conceptos químicos desarrollados teóricamente.

El objetivo de la segunda entrega de este libro, que ha tenido éxito en su primera edición, sigue siendo aportar una buena y completa formación química, sin pretender formar especialistas. Teniendo en cuenta ello, y considerando la utilización del presente material durante un semestre, se enseñan las principales técnicas básicas que se usan actualmente en cualquiera de los laboratorios en los que pueden trabajar estos futuros profesionales.

Asimismo, el correcto uso del lenguaje y metodología empleada, pretende iniciar al estudiante en el conocimiento de las operaciones básicas y fundamentales en el laboratorio químico, desde las normas de seguridad obligatorias, a tener en cuenta al enfrentar el trabajo experimental, hasta el uso de metodologías importantes en el desarrollo de su profesión.

En el transcurso de las clases experimentales, los estudiantes conocen no solo las mediciones físicas elementales (masa, volumen, concentración, etcétera), sino también la interpretación de la información obtenida y posterior realización de un informe escrito, el montaje de equipos, métodos básicos de purificación, separación y análisis químico.

En el primer capítulo, se ha actualizado toda la información necesaria respecto de las normas y elementos de seguridad imprescindibles en el trabajo de laboratorio, así como el correcto manejo y desecho de los reactivos utilizados.

En el segundo capítulo, se da a conocer el material principal de empleo común en todo laboratorio químico y se agregó el método de calibración de una balanza, material indispensable en el trabajo experimental.

En el tercer capítulo, se enseña el correcto tratamiento de los datos obtenidos experimentalmente. En los capítulos siguientes, se han actualizado los aspectos teóricos y se agregaron ejercicios para que el estudiante refuerce el conocimiento adquirido.

Finalmente, se entregan diversos anexos, tipos y sistemas de unidades, las respuestas a cada uno de los ejercicios propuestos y se indica la principal bibliografía pertinente a los temas desarrollados.

Es responsabilidad del profesor indicar a los alumnos el capítulo que debe revisar y conocer para cada una de las experiencias a realizar.

Es importante mencionar que con el material que entrega el presente texto debería ser suficiente para que el alumno se encuentre bien preparado en cada uno de los trabajos prácticos, en condiciones de aprovechar al máximo la actividad, que es fundamental para que los futuros profesionales adquieran las habilidades y criterios mínimos que deben distinguir el trabajo de cualquier científico. Además, se recomienda recurrir a textos de la especialidad para profundizar los conocimientos resumidos en este material.

Deseamos agradecer a las autoras de la primera edición, Dras. María Angélica del Valle y Nancy Valdebenito, que han sido las artífices de este material no solo por sus conocimientos en la materia, sino por su generosidad y apoyo en todo el proceso, a la Facultad de Química por la confianza y respaldo para llevar a cabo esta segunda edición del libro y a los estudiantes que nos inspiran día a día para mejorar la docencia que impartimos.

LAS AUTORAS
Santiago de Chile
2014

Capítulo 1

Seguridad en el laboratorio químico

SEGURIDAD EN EL LABORATORIO QUÍMICO

El trabajo en el laboratorio de química requiere poseer los conocimientos que la ciencia nos compete y responsabilidad frente a los riesgos que se presentan al trabajar con material de vidrio, líquidos inflamables, sustancias tóxicas, instrumental eléctrico, etcétera.

En todo laboratorio químico es necesario aplicar consideraciones mínimas de seguridad, con el fin de garantizar las condiciones adecuadas de trabajo para el docente y los alumnos, estableciendo criterios básicos de seguridad a nivel organizativo, de conducta, de uso de sustancias químicas, gestión de residuos, de empleo de equipos e instalaciones, y de medidas a tomar en caso que ocurra algún accidente.

La falta de información y la ausencia del conocimiento preciso de las propiedades específicas de cada agente químico que se utilizará, constituyen los mayores riesgos a los cuales se enfrenta un docente o alumno al momento de desarrollar un trabajo de investigación en un laboratorio químico.

Teniendo en cuenta que, las personas que trabajan en los laboratorios están familiarizadas con las normas de seguridad y los procedimientos de emergencia, los accidentes que se producen son escasos.

Recomendamos a los docentes realizar una clase de seguridad previa al primer trabajo de laboratorio que se desarrolle, en la que se evalúen los riesgos y recomendaciones a tener en cuenta para asegurar el buen desarrollo de la práctica.

Es significativo tener un conocimiento previo de lo que se va a realizar en cada trabajo de laboratorio, respetando las normas de seguridad y teniendo la supervisión apropiada, de manera tal que el laboratorio sea un lugar seguro, en el que se puede aprender mucho acerca del maravilloso mundo de la química.

Las precauciones generales y los procedimientos expuestos a continuación son adaptables a cualquier laboratorio químico.

Reglas de seguridad generales

Información general

a. Localizar los dispositivos de seguridad: disolución para el lavado de ojos, depósito de agua, extintores, alarmas de incendios, salidas de emergencia, duchas de emergencia, mantas antifuego, etcétera.
b. Tener presente los procedimientos de evacuación en caso de ser necesario y cuál es la forma de obtener ayuda durante las emergencias (números telefónicos...).
c. Reconocer cómo funcionan las llaves de agua y gas, y conocer la forma de cortar el paso general de agua, luz y gas.
d. Leer las etiquetas de seguridad y mantenerlas en buen estado. No superponerlas, ni escribir o rotular sobre la original.
e. No se deben realizar experimentos no autorizados o sin la adecuada supervisión, ni encontrándose solos en el laboratorio.
f. En caso de duda, consultar con el profesor o responsable a cargo.

Protección personal

a. Mientras se encuentre en el laboratorio, toda persona debe usar gafas de seguridad equipadas con resguardo lateral. No está permitido el uso de lentes de contacto; asimismo, las personas que utilicen gafas graduadas deben llevar por encima las de seguridad correspondientes.
   En caso de trabajar con luz ultravioleta, rayo láser, soldadura, soplado de vidrio, etcétera, se aconseja el uso de lentes especiales.
b. Utilizar delantal o bata de laboratorio preferentemente de algodón, abotonado y con los puños ajustados.
c. Usar guantes de protección adecuados resistentes a los productos químicos: de goma natural, neopreno, nitrilo o vinilo. Antes de utilizarlos se deben inspeccionar para determinar si están rotos o sucios.
d. Se recomienda el empleo de zapatos cerrados y pantalones largos, aun en temporada de verano.
e. Los estudiantes que tienen el pelo largo, deben recogerlo detrás de la nuca durante el tiempo que se encuentren en el laboratorio.

Normas higiénicas

a. No comer, ni beber, ni masticar chicle.
b. No usar el material o equipo de laboratorio para almacenar alimentos.
c. Lavarse minuciosamente las manos una vez terminado el trabajo experimental y antes de salir del laboratorio.
d. Prohibido fumar.
e. Está prohibido oler directamente un producto químico; en caso de ser necesario, dirigir con cuidado los vapores hacia la nariz y aspirar lentamente.
f. No meterse a la boca objetos que han estado por la mesa o lugar de trabajo.
g. No tocarse la cara con los guantes puestos.

Orden y actitudes correctas en el laboratorio

a. Leer previamente el trabajo experimental que se realizará.
b. Mantener el área de trabajo ordenada y limpia. Los mesones del laboratorio deben estar limpios y despejados para trabajar en forma cómoda y segura; no se permite dejar libros, mochilas o prendas personales.
c. No se permiten juegos o bromas. Nunca se debe distraer a otras personas que estén trabajando en el laboratorio.
d. Limpiar los productos químicos derramados; consultar al profesor la normativa de limpieza en caso de no conocerla.
e. Limpiar el material y equipos luego de utilizarlos.
f. Limpiar el área de trabajo antes de retirarse del laboratorio.
g. Trabajar sin prisa, con el material y los reactivos ordenados.
h. Desechar los residuos en los puntos correspondientes.

Salud

a. Informar al profesor o responsable a cargo si tiene alguna incompatibilidad con algún producto químico, marcapasos, o patología que parezca relevante para el curso de una práctica, antes de realizarla.
b. No utilizar ni limpiar ningún frasco de reactivos que haya perdido su etiqueta.
c. No sustituir un producto químico por otro en un experimento.
d. No emplear un equipo o aparato sin conocer su funcionamiento.
e. Cerrar los envases inmediatamente después de usarlos.
f. Mantener alejados de cualquier foco de ignición los productos inflamables.

g. No usar material de vidrio en mal estado.
h. El material de vidrio y/o metal tienen el mismo aspecto frío que caliente, asegurarse que esté frío al manipularlo para evitar quemaduras.
i. Emplear propipeta; está prohibido pipetear las disoluciones con la boca.

Precauciones específicas

Manipulación del material de vidrio

a. Nunca forzar un tubo de vidrio.
b. Para insertar tubos de vidrio en tapones, humedecer el tubo y el tapón con agua o silicona y protegerse las manos con un paño. El tubo o termómetro se debe introducir en el orificio con un movimiento de giro lento y aplicando una suave presión.
c. El vidrio caliente debe apartarse hasta que se enfríe; en caso de manipulación, se debe utilizar pinzas.
d. No usar equipos de vidrio que estén agrietados o rotos.
e. No calentar contenedores de vidrio blando (la mayoría de botellas, embudos, probetas, etcétera) a la llama directa. Asimismo, el material de vidrio que no sea Pyrex o Kimax, no está diseñado para resistir altas temperaturas o choques térmicos.

Manipulación de productos químicos

a. Leer siempre la etiqueta de seguridad de los reactivos destinados a su uso.
b. Los frascos se transportan siempre sosteniéndolos por su base, nunca desde el tapón o tapa.
c. Alejar del mechero los reactivos químicos.
d. No calentar líquidos inflamables con un mechero; utilizar mantos calefactores o baño María.
e. No inhalar los vapores de productos químicos. Trabajar en una campana extractora.
f. Está prohibido pipetear reactivos con la boca.
g. Evitar el contacto de productos químicos con la piel. Lavarse las manos a menudo.
h. Al pesar o utilizar un reactivo químico, nunca regresar el exceso del reactivo a su envase original.

Precauciones contra incendios

Se debe tener en cuenta que la mayoría de los disolventes utilizados en el laboratorio son inflamables. Debido a ello, se deben observar las siguientes precauciones:

a. Los disolventes inflamables de punto de ebullición inferior a 100 °C se deben destilar, calentar o evaporar sobre un baño de vapor, nunca directamente con un mechero que dé llama. Por ejemplo: metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH), acetona (CH_3COCH_3), benceno (C_6H_6), éter etílico ($C_4H_{10}O$), éter de petróleo, etcétera.
b. Los disolventes inflamables se deben guardar en matraces cerrados y mantener alejados de los mecheros encendidos.
c. Los frascos con disolventes inflamables no se dejarán sobre la mesa de trabajo, cerca de los mecheros encendidos, sino en los sitios destinados para los mismos, en los armarios o estanterías.
d. No calentar líquidos en recipientes cerrados. Si el líquido fuera inflamable, calentar a baño María o en manta calefactora, pero nunca a la llama directa.
e. Si se necesita calentar a la llama, dirigir siempre la boca del recipiente en dirección contraria al operador o a las demás personas, evitando accidentes por proyección de sustancias.
f. Nunca se deben agregar líquidos inflamables en las baterías o pilas.

Fuego en el laboratorio

Fuegos pequeños y localizados

Retirar los productos químicos inflamables que estén cerca.

Sofocar el fuego utilizando un extintor adecuado o cubriendo el fuego con un recipiente que lo ahogue.

Nunca utilizar agua para extinguir un fuego provocado por la inflamación de un disolvente.

Fuegos grandes

Aislar el fuego.

Utilizar los extintores adecuados.

Si el fuego no se puede controlar rápidamente, accionar la alarma de incendios, avisar a los bomberos y evacuar el edificio.

Fuego en el cuerpo

Si se incendia la ropa, gritar para pedir ayuda. Estirarse en el suelo y rodar sobre uno mismo para apagar las llamas. No correr para llegar a la ducha si esta está lejos.

Si se debe atender a otra persona, cubrirlo con una manta antifuego (ignífuga), y llevarla hasta la ducha de seguridad, si esta se encuentra cerca; en caso contrario, hacerlo rodar por el suelo.

No utilizar nunca un extintor sobre una persona.

Apagado el fuego, mantener a la persona tendida, procurando que no tome frío, no intentar despegar trozos de ropa adheridos a la piel quemada.

Si el accidentado no ha perdido el conocimiento, conviene darle a beber un vaso de agua, con un poco de bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) y una pizca de sal de mesa ($NaCl$).

Quemaduras

Las pequeñas quemaduras de primer grado, producidas por el material caliente, baños, placas o mantas calefactoras, etcétera, se tratan lavando la zona con un chorro de agua fría durante 10-15 minutos.

Las quemaduras más graves requieren atención médica inmediata.

Precauciones contra cortes, salpicaduras y derrames de sustancias en el cuerpo

Cortes

Lavar con abundante agua la zona afectada durante 10 minutos.

Observar y eliminar la existencia de trozos de vidrio.

Si el corte es muy grande y/o profundo, requiere la atención inmediata de un profesional.

Salpicaduras y proyecciones

Para evitar este tipo de accidentes, es importante utilizar embudos para transvasar líquidos y realizar la operación lentamente.

Si se necesita mezclar ácido y agua, agregar siempre el ácido sobre el agua.

No remover ácidos con objetos metálicos, ya que estos reaccionan con desprendimiento de gases.

Derrame de productos químicos sobre la piel

Cortar la ropa y lavar inmediatamente con agua abundante durante 15 minutos.

Derrame de ácidos

Lavar con abundante agua y luego neutralizar con bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) unos 20 minutos.

Derrame de álcalis

Lavar con abundante agua y luego con una disolución saturada de ácido bórico (H_3BO_3) o de ácido acético (CH_3COOH) al 1%.

Actuación en caso de corrosiones en los ojos

Lavar los ojos con abundante agua durante 15 minutos.
No frotar nunca los ojos.
Es necesario recibir asistencia médica.

Actuación en caso de ingestión o inhalación de productos químicos

Concurrir inmediatamente al médico, llevando el rótulo o el frasco del producto ingerido.

No provocar el vómito, si el producto ingerido es corrosivo.

Riesgo eléctrico

Seguir exactamente las instrucciones de funcionamiento y manipulación de los equipos.

No conectar nunca un equipo sin conexión a tierra o con los cables o conexiones en mal estado.

Eliminación de residuos

- Vidrio roto: en recipientes destinados a este fin.
- Papeles y otros desperdicios: en un cesto.
- Residuos químicos: los productos tóxicos deberán eliminarse en contenedores especiales. No desechar directamente a la cañería productos que reaccionen con el agua (sodio, hidruros, amiduros, haluros de ácido), inflamables (disolventes), derivados de azufre, lacrimógenos (haluros de bencilo, halocetonas) o no biodegradables (polihalogenados, cloroformo, etcétera).

Sustancias químicas tóxicas

Una sustancia química tóxica es cualquier producto que tenga la capacidad de dañar, alterar o interferir con el sistema metabólico humano. Las palabras **tóxico** y **veneno** son sinónimos. Los toxicólogos tienen datos relacionados con animales de laboratorio, como dosis letales por masa corporal y exposición media. Una forma de expresar la toxicidad es DL50, lo que representa la cantidad de material tóxico que produce la muerte en un 50% de los animales utilizados en la prueba. Este término normalmente incluye el peso corporal del animal. Por ejemplo, la toxicidad DL50 del elemento mercurio (Hg), se expresa como 50 mg/kg. La concentración letal (CL) de una toxina es similar a la DL, pero se refiere a las concentraciones de esta en el aire. Se define como cualquier sustancia altamente tóxica si la DL50 es de 50 mg/kg o menos, cuando se administra en forma oral, o cuando la CL50 es de 200 ppm (partes por millón) o menos, cuando se administra en forma de gas.

Reglas para disminuir la exposición a sustancias tóxicas

Es posible disminuir la exposición a las sustancias tóxicas en el laboratorio, siguiendo algunos lineamientos generales:

a. Antes de iniciar el trabajo de laboratorio, se debe conocer las propiedades químicas y tóxicas de todos los materiales involucrados.
b. Cuando sea posible, sustituir las sustancias tóxicas por sustancias no tóxicas.
c. Usar campana de extracción y probar periódicamente su eficiencia.
d. Emplear siempre equipo de protección personal (delantal, guantes, mascarillas, gafas de seguridad, etcétera).
e. Evitar la exposición excesiva a los reactivos químicos.
f. No ingerir bebidas alcohólicas en el trabajo por razones obvias; además, el etanol tiene efecto sinérgico con algunos disolventes.
g. Monitorear rutinariamente la atmósfera del laboratorio, para determinar contaminantes específicos y sus concentraciones.

Desecho de las sustancias químicas

Antes de desechar alguna sustancia por el drenaje, habrá que investigar hacia dónde se dirigen los desechos, ya que el drenaje usualmente está interconectado y se pueden producir reacciones sinérgicas que resulten peligrosas.

En general, los desechos sólidos son menos voluminosos y más fáciles de ser eliminados que los desechos líquidos, y para ello deben ser identificados y separados en forma adecuada.

Los disolventes orgánicos que se pueden desechar en contenedores de vidrio o de metal, son aquellos no corrosivos o reactivos y que no contengan sólidos. Además, estos deben separarse e identificarse según el tipo de compuesto del que se trata (disolventes clorados, hidrocarburos, etcétera), colocándolos en los contenedores correspondientes para tal fin.

Evitar desechar las sustancias indiscriminadamente. Considerar siempre la posibilidad de que puedan ocurrir reacciones espontáneas, explosiones o reacciones que conduzcan a incendios. Marcar los recipientes indicando las características de su contenido.

Si se desconoce y/o se tiene duda respecto de este punto, se debe consultar al profesor o supervisor.

¿Cómo disponer de los desechos químicos?

Antes de desechar las sustancias, se debe consultar la bibliografía correspondiente y al profesor, para determinar la correcta manera de hacerlo.

a. Disoluciones ácidas o básicas: se deben desechar por el desagüe, mientras se mantiene abierta la llave del agua para que estos se diluyan. Cuando se haya terminado de desechar todo el material, volver a enjuagar con grandes cantidades de agua, para eliminar los efectos corrosivos. Es conveniente diluir hasta que el pH se encuentre entre 3 y 11.
b. Desechos orgánicos: estos son compuestos no solubles en agua, por lo que deberán guardarse en un recipiente especial. Hay que separar los disolventes que sean volátiles en recipientes especiales no inflamables y almacenarlos a bajas temperaturas. Además, es importante separar los derivados halogenados de los que no lo son.
c. Desechos de sodio y potasio: estos se deben eliminar adicionándoles lentamente etanol absoluto.

¿Qué hacer cuando se derrama algún reactivo químico?

El peligro ocasionado por un derrame se puede minimizar, si se conoce la manera de limpiarlo, evitando así condiciones que conduzcan a incendios, accidentes, etcétera.

1. **Sólidos y sustancias secas:** estas sustancias se pueden limpiar recogiéndolas en un papel. Posteriormente, se depositan en un recipiente adecuado para el tipo de desechos de que se trate.
2. **Disoluciones ácidas:** estas disoluciones se deben diluir con agua y desecharse en el sistema de drenaje, como se especificó anteriormente. También se puede usar bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), ya sea sólido o en disolución, para neutralizar cualquier residuo ácido y luego enjuagar con suficiente agua.
   Precaución: cuando el agua entra en contacto con ácido sulfúrico (H_2SO_4) se genera calor excesivo (reacción exotérmica) y salpicaduras de ácido. Agregar con cuidado una pequeña cantidad de agua para diluir el ácido (recordar que al preparar disoluciones se debe realizar el agregado del ácido sobre el agua lentamente y por las paredes del recipiente), para disminuir la generación de calor y posteriores salpicaduras.
3. **Disoluciones alcalinas:** estas deben ser enjuagadas con agua y eliminadas en el drenaje. Se puede usar un trapo y una cubeta para limpiarlas, siempre y cuando se eviten las salpicaduras. Enjuagar el trapo y la cubeta, remplazando frecuentemente el agua.
   Las disoluciones alcalinas provocan que el suelo quede resbaloso; por lo tanto, se debe esparcir arena limpia sobre la salpicadura, antes de limpiarlo.
4. **Disolventes volátiles:** cuando se derraman disolventes volátiles, estos se evaporan rápidamente, debido a una mayor superficie de contacto. Este tipo de derrames puede crear un incendio, si el disolvente es inflamable y, al mismo tiempo, puede causar una concentración alta de vapores o gases peligrosos en el laboratorio. Estos vapores pueden tener serios efectos fisiológicos cuando se inhalan. También se pueden formar mezclas explosivas con el aire, por lo que se deben limpiar de la siguiente manera:
   a. Si las cantidades derramadas son pequeñas, limpiar el líquido con papel absorbente y desecharlo en el contenedor correspondiente.
   b. Si las cantidades derramadas son grandes, usar un trapo y un balde.
5. **Sustancias aceitosas:** estas sustancias se pueden trapear para remover el exceso de líquidos y la sustancia así recogida se deberá depositar en el contenedor correspondiente. Seleccionar un disolvente volátil no inflamable para retirar la sustancia; colocar un poco de este en un papel absorbente y limpiar donde se derramó la sustancia. Repetir esta operación hasta que el área se vea limpia. No obstante, el piso puede quedar resbaloso, por lo que se debe limpiar con un detergente común.

6. **Mercurio:** Las gotas de mercurio son una de las fuentes más comunes de vapor de mercurio en el laboratorio. Cuando se derrama mercurio, se puede distribuir en un área grande y las gotas pequeñas pueden quedar atrapadas en las ranuras del piso. Después de limpiar, se debe ventilar el lugar. El procedimiento de limpieza es:
   a. Empujar las gotas, con el fin de unirlas en una gota grande.
   b. Si existen algunas ranuras en el piso donde puedan quedar atrapadas gotas de mercurio y no puedan ser recogidas, sellar las grietas con cera para piso o con aerosol para el cabello, reduciendo de esta manera la evaporación.
   c. Una vez que todo el mercurio se encuentra confinado en una gota grande, se coloca azufre en polvo para fijarlo, se recoge con una espátula y se coloca en un frasco de vidrio, para contenerlo hasta su disposición final.

   Precaución: Las superficies que aparentemente están libres de mercurio, pueden contener gotas microscópicas; la vibración favorece la formación de microgotas. Fumar en áreas contaminadas con Hg puede ser muy dañino, debido a que la adhesión del mercurio al tabaco favorece su inhalación, por lo que conviene ventilar el área y abstenerse de fumar.

La etiqueta

Es la fuente de información básica y obligatoria que identifica el producto y los riesgos asociados a su manipulación.

Nunca utilizar los reactivos químicos que se encuentren almacenados en recipientes que no tengan etiqueta. De igual manera, no se deben almacenar reactivos químicos sin la etiqueta en la que se describan sus características.

Etiquetado de seguridad

La adecuada organización y rotulado de las sustancias que se usan en el laboratorio es muy importante, ya que permite reconocer la naturaleza química de una disolución o reactivo de una manera rápida y eficiente e, inclusive, distinguir un tipo de sustancia desde una distancia alejada, desde la cual un nombre o fórmula serían difíciles de apreciar.

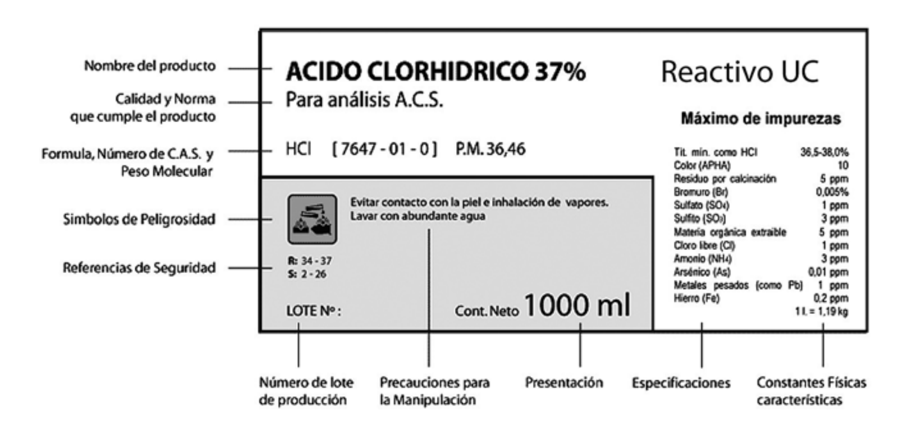
El sistema más usado es aquel donde se utiliza rojo para compuestos inflamables, amarillo para agentes oxidantes, azul para tóxicos, blanco para corrosivos y anaranjado para materiales relativamente no peligrosos. Además, se utilizan pictogramas o dibujos, para indicar las sustancias que reaccionan con el agua, así como materiales carcinogénicos.

Para marcar los materiales o sustancias, cada etiqueta debe contener la siguiente información:

1. Nombre IUPAC
2. Nombres comunes o triviales
3. Punto de ebullición
4. Toxicidad
5. Datos sobre irritabilidad
6. Carácter mutagénico o carcinogénico
7. Pictograma sobre el mayor peligro que pueda representar
8. Frases de alerta sobre el riesgo que representa. Ejemplos: Precaución: forma peróxidos; Precaución: causa quemaduras severas; Precaución: se absorbe por la piel.

La etiqueta debe ir en un lugar visible y ser lo suficientemente grande para que pueda verse desde lejos, evitando tapar la etiqueta del fabricante.

Las sustancias etiquetadas se pueden ordenar en orden alfabético. Además, es conveniente hacer un catálogo con todos sus datos.



Pictogramas de peligrosidad

En las etiquetas de los reactivos pueden encontrarse uno o varios de los pictogramas que se presentan a continuación. Estos símbolos gráficos muestran el nivel de peligrosidad de la sustancia clasificada, según:

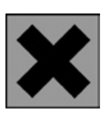
Sus propiedades toxicológicas



Corrosivos: las sustancias y preparados que, en contacto con tejidos vivos, puedan ejercer una acción destructiva de los mismos.



Irritantes: las sustancias y preparados no corrosivos que, por contacto breve, prolongado o repetido con la piel o las mucosas, puedan provocar una reacción inflamatoria.



Nocivos: las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan provocar efectos agudos, crónicos o incluso, la muerte.



Tóxicos: las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en pequeñas cantidades, puedan provocar efectos agudos, crónicos o incluso, la muerte. Por ejemplo: amoníaco (NH_3), mercurio (Hg) o dicloro gaseoso (Cl_2).



Muy tóxicos: las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en muy pequeñas cantidades puedan provocar efectos agudos, crónicos o incluso, la muerte. Por ejemplo: ácido sulfhídrico ($H_2S_{(ac)}$), cianuros (CN^-), berilio (Be) o bromuro de metilo (CH_3Br).

Sus propiedades físico-químicas



Fácilmente inflamables: las sustancias y preparados cuyo punto de ignición sea igual o superior a 21 °C e inferior o igual a 55 °C.

- Que puedan calentarse e inflamarse en el aire a temperatura ambiente sin aporte de energía.
- Sólidos que puedan inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de inflamación y sigan quemándose o consumiéndose una vez retirada dicha fuente.
- Líquidos cuyo punto de inflamación sea muy bajo.
- Que en contacto con agua o con aire húmedo, desprendan gases extremadamente inflamables en cantidades peligrosas.



Extremadamente inflamables: sustancias y preparados líquidos que tengan un punto de inflamación extremadamente bajo y un punto de ebullición bajo.
Sustancias y preparados gaseosos que, a temperatura y presión normales, sean inflamables en el aire.
Identifica a aquellas sustancias que a temperatura ambiente y en contacto con el aire arden espontáneamente, cuyo punto de ignición sea igual a 0 °C y su punto de ebullición superior a 21 °C e inferior o igual a 35 °C.



Explosivos: sustancias y preparados sólidos, líquidos, pastosos o gelatinosos que, incluso en ausencia de oxígeno del aire, puedan reaccionar de forma exotérmica, con rápida formación de gases y que, en condiciones de ensayo determinadas, detonan, deflagran rápidamente o, bajo el efecto del calor, en caso de confinamiento parcial, explotan. Identifica a aquellas sustancias que puedan hacer explosión por efecto de una llama, choque o fricción.



Comburentes: sustancias y preparados que, en contacto con otras sustancias, en especial con sustancias inflamables, produzcan una reacción fuertemente exotérmica.

Sus efectos sobre la salud humana



Citotóxico: sustancias o preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea pueden producir efectos mutagénicos (alteraciones genéticas hereditarias o aumentar su frecuencia), carcinogénicos (provocar cáncer), teratogénicos (lesiones en el feto durante el desarrollo intrauterino) y efectos peligrosos para la reproducción (efectos negativos no hereditarios en la descendencia, aumentar su frecuencia o afectar negativamente a la capacidad reproductora).

Por sus efectos en el medioambiente



Peligrosos para el medioambiente: sustancias o preparados que, en caso de contacto con el medioambiente, presenten o puedan presentar un peligro inmediato o futuro para uno o más componentes del medioambiente.

Sensibilizante (no posee pictograma)

Sustancias o preparados que por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan ocasionar una reacción del sistema inmunitario, de forma que una exposición posterior a esa sustancia o preparado de lugar a una serie de efectos negativos característicos.

Fichas de datos de seguridad (FDS)

Son fichas que complementan la función realizada por las etiquetas y describen las características de los distintos productos, de manera que la persona que manipula la sustancia tenga información sobre la peligrosidad asociada al producto. Las fichas de datos de seguridad aportan información sobre aspectos como: gestión de residuos, primeros auxilios, valores límite y datos fisicoquímicos o toxicológicos.

Otras señales que complementan las vistas anteriormente y deben estar presentes en los casos necesarios son:





Material radiactivo



Riesgo biológico



Baja temperatura



Riesgo eléctrico

Señal de peligro general



Debe señalizarse la zona de trabajo cuando los productos utilizados sean altamente tóxicos. En este caso se emplea la señal de advertencia general y/o con la correspondiente a la actividad que se realiza (Ej.: uso de isótopos radiactivos).

En el siguiente cuadro se muestra cuál es la forma correcta de almacenar las sustancias teniendo en cuenta su peligrosidad:

	+	–	–	–	+	
	+	+	–	–	–	
	–	–	+	–	+	Se pueden almacenar juntos.
	–	–	–	+	0	Pueden almacenarse juntos, adoptando ciertas medidas.
	+	–	+	0	+	No deben almacenarse juntos.

¿Qué es el riesgo químico?

Riesgo químico es aquel que se deriva del contacto (directo, por manipulación, inhalación, etcétera) con productos químicos.

Agentes químicos y salud

El contacto con los productos químicos puede provocar intoxicación: conjunto de síntomas y signos clínicos derivados de la acción de un producto tóxico.

El grado de intoxicación depende de los siguientes factores: toxicidad del producto, concentración del mismo en el ambiente, tiempo de exposición y estado biológico del individuo.

El producto tóxico tiene que pasar una serie de procesos metabólicos en el organismo, para que pueda hablarse de intoxicación (regla ADAME):

- Absorción
- Distribución (o transporte)
- Acumulación (o localización)
- Metabolización (biotransformación)
- Eliminación

La eliminación de tóxicos o la detección de sus metabolitos es el único procedimiento que permite saber si ha habido o no exposición a un producto tóxico.

¿Qué es el riesgo biológico?

Un agente biológico (AB) es toda materia viva o sus derivados, con inclusión de los genéticamente modificados, cultivos celulares y endoparásitos humanos, susceptibles de originar cualquier tipo de infección, alergia o toxicidad. Por ejemplo:

Organismos vivos: virus, bacterias, helmintos, artrópodos.
Derivados de animales: pelos, uñas, fluidos, etcétera.
Derivados vegetales: polen, esporas, etcétera.

Agentes biológicos y salud

Cuando el contacto con un determinado agente biológico (AB) produce efectos indeseados en la salud humana se habla de infección, alergia o toxicidad.

Exposición

Se entiende por exposición la presencia de agentes biológicos (AB) en el entorno laboral. Se distinguen tres tipos de exposiciones:

- Exposiciones derivadas de una actividad laboral con intención deliberada de utilizar o manipular un agente biológico que constituye el propósito principal del trabajo.
- Exposición que surge de la actividad laboral, pero dicha actividad no implica la manipulación ni el trabajo en contacto directo o el uso deliberado del agente biológico.
- Exposición que no se deriva de la propia actividad laboral.

Frases R y S: Frases de riesgo y seguridad (Anexo I)

Frases de riesgo (R): Naturaleza de los riesgos específicos atribuidos a las sustancias y preparados peligrosos. Son frases específicas, que describen el riesgo que se corre con su manipulación.

Frases de seguridad (S): Consejos de prudencia relativos a las sustancias y preparados peligrosos.

Recomendaciones para la manipulación de residuos químicos

Envases y almacenamiento temporal

Características básicas de los contenedores de residuos:

- Bidones de polietileno translúcido de 5 a 30 L de capacidad, aptos para los residuos, tanto sólidos como líquidos. También pueden usarse envases originales procedentes de productos, siempre que estén correctamente etiquetados y marcados.
- Bidones de polietileno de 60 a 90 L de capacidad y boca ancha, destinados al material desechable contaminado; estos bidones se localizarán en el suelo, sobre un sistema de contención que permita recoger posibles vertidos.

Aspectos a considerar referentes al almacenamiento:

- Se debe evitar el apilamiento de bidones grandes (30 L), reservando las estanterías superiores para los pequeños (2,5 y 10 L).
- Se deben disponer en un lugar del laboratorio que facilite su retiro.
- No se mezclan residuos sólidos con líquidos, ni tampoco se elimina los residuos químicos dañinos por el desagüe o en la basura genérica.
- En el caso de que el residuo sea desconocido, debe contactarse con la persona encargada de la seguridad, para que decida su disposición.
- El aceite mineral, procedente de máquinas de vacío, se coloca en bidones debidamente etiquetados.

El etiquetado exigido por las empresas que recogen residuos incluye el nombre del material y siguiente símbolo, que posee cuatro secciones, con un color asignado en cada caso:

La normativa se refiere a las pautas de identificación de materiales peligrosos por un sistema de visualización simple y lectura rápida, a través de un código que incluye colores y números, conocido como el "diamante de la NFPA", (NFPA: National Fire Protection Association) por la figura que adopta el símbolo principal de identificación (Figura 1-1).

Almacén para guardar disolventes, reactivos y equipo de laboratorio

Al trabajar con productos químicos es importante preparar un espacio que sirva de almacén ("bodega") de los reactivos, materiales y disolventes. Para lograr una mayor seguridad, se sugiere tomar en cuenta las siguientes indicaciones:

1. Debe poseer amplios pasillos para caminar y suficiente iluminación.
2. No debe tener "callejones sin salida", ni recovecos escondidos de difícil acceso.

Figura 1-1

Diamante de la NFPA



3. El equipo de seguridad personal debe estar en un lugar visible y a mano.
4. La información sobre sustancias, disolventes o reactivos tóxicos debe estar disponible en un lugar determinado.
5. Todas las salidas deben estar señalizadas.
6. El lugar debe estar ordenado, limpio y ventilado.
7. Debe contar con un equipo de seguridad contra incendios.
8. Los objetos o recipientes pesados deben ponerse en el suelo y no sobre repisas o muebles.
9. Todos los aparatos o recipientes de vidrio deben estar guardados en los cajones.
10. El equipo frágil se debe guardar en forma separada y en compartimientos de seguridad.
11. Las repisas donde se depositen los frascos de vidrio deben tener bordes, para evitar que caigan al suelo.
12. Se deben guardar de forma separada las sustancias y líquidos tóxicos que pudieran reaccionar de manera violenta, evitando que estén en contacto en alguna situación extrema en que llegaran a derramarse.
13. Debajo de algunas llaves de agua se deben instalar recipientes de seguridad que contengan arena o algún material absorbente. Estos deben estar sobre el suelo y libres de electricidad estática.

14. Los cilindros de gas comprimido deben sujetarse de modo firme y seguro.
15. Deben existir y utilizarse escaleras de mano o banquillos, para llegar al material que se encuentra en los estantes superiores.
16. No debe haber acumulación de basura de ningún tipo. Los desechos no deben guardarse en este almacén.
17. Debe haber constante vigilancia y mantenimiento de los equipos y el material.
18. Se requiere una persona responsable del almacén, o bodega, y la entrada quedará restringida a su consideración.

Manipulación de reactivos

No se debe mirar por la boca de los tubos de ensayo o matraces, cuando se está realizando una reacción.

Luego de su uso, los frascos de reactivos deben colocarse en su lugar. Se retira del frasco solo lo necesario, respetando siempre, rigurosamente, las instrucciones dadas, al respecto, por el profesor.

Para desechar compuestos químicos, se debe hacer en los recipientes destinados para ello, que se encuentran debidamente clasificados.

Si se desconoce la naturaleza de la sustancia a desechar, se debe consultar al profesor, o revisar la lista que se detalla a continuación, donde se dan algunos ejemplos:

- **Halogenados**: cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, etcétera.
- **Éteres**: dietiléter, dioxano, tetrahidrofurano, etcétera.
- **Hidrocarburos**: éter de petróleo, benceno, tolueno, naftaleno, etcétera.
- **Alcoholes**: metanol, propanol, etanol, fenol, etcétera.
- **Cetonas**: acetona, ciclohexanona, etcétera.

Antes de calentar o de mezclar reactivos químicos se debe estar seguro de hacerlo en forma adecuada. Si se desconocen las precauciones, o el modo de operar, se debe consultar al profesor.

Información para los profesores

Se sugiere que, antes de iniciar las prácticas de laboratorio, se realice un ejercicio donde se analicen y etiqueten las disoluciones que se utilizarán en el transcurso del curso. Además, se propone que verifiquen los dispositivos de seguridad existentes o se implementen en caso de no existir.

Asimismo, sería importante realizar una evacuación sorpresiva, para ensayar y así estar preparados en caso de ocurrir algún accidente, incendio o sismo.

Capítulo 2

Material general e instrumentación básica de laboratorio

MATERIAL GENERAL E INSTRUMENTACIÓN BÁSICA DE LABORATORIO

En el trabajo de laboratorio es de gran importancia conocer los instrumentos de laboratorio básicos y los reactivos que se emplean, ya que de esta forma se pueden utilizar y escoger adecuadamente.

1. Sistemas de calefacción
2. Medición de temperatura
3. Medición de masa. Tipos de balanzas y su uso
4. Material de vidrio. Lavado, secado y utilización
5. Material auxiliar
6. Reactivos en el laboratorio químico
7. Parte experimental

Sistemas de calefacción

Existen diversos sistemas de calefacción, como mantos calefactores, placas eléctricas, estufas, muflas y mecheros. El sistema que se elija dependerá del tipo de proceso que se realiza y de la naturaleza del compuesto a calentar.

Mufla. Horno recubierto de material refractario, capaz de soportar temperaturas elevadas (400 - 1200 °C). Se utiliza para calcinar compuestos químicos.

FIGURA 2.1
MUFLA



ESTUFA. Está destinada al secado de material de vidrio y de compuestos sólidos que requieren temperaturas relativamente bajas (menores que 150 °C).

FIGURA 2.2
ESTUFA



Manto calefactor. Calienta mediante una resistencia eléctrica protegida y está provisto de un sistema para regulación de la temperatura. Se utiliza con balones de fondo redondo, para el calentamiento uniforme y/o prolongado de productos inflamables.

Figura 2.3
Manto calefactor



Placa calefactora. Consiste en una placa metálica, con temperatura regulable. Puede estar provista de un agitador magnético. Se utiliza para calentar en forma directa utensilios de fondo plano y/o que requieran agitación simultánea.

Figura 2.4
Placa calefactora



MECHEROS. Constituyen el método de calefacción más común para calentar compuestos que no son inflamables (disoluciones acuosas). El más utilizado es el **mechero Bunsen**, que consta de una entrada de gas regulable directamente desde la llave adosada a la cañería. Este mechero posee una chimenea, con un orificio en la base para la entrada de aire. La cantidad de aire a mezclar con el gas se regula girando el anillo metálico que cubre el orificio. Para que funcione correctamente,el gas y el aire se deben mezclar en proporciones adecuadas.

Al cerrar totalmente el paso de aire se obtiene una llama **reductora**, que se caracteriza por su color amarillo-anaranjado y la presencia de gran cantidad de gases a medio combustionar, como por ejemplo, monóxido de carbono, CO.

Al abrir el paso de aire, se logra una llama **oxidante**, que posee un cono interno, de color azulado y sobre él un manto de llama azul-rojiza, de gran poder calorífico.

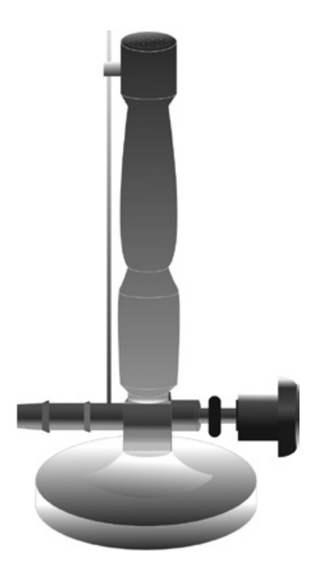
Para la combustión total de gas de cañería se necesitan 6 volúmenes de aire, de los cuales 2,5 volúmenes entran por la base de la chimenea, mientras el resto lo toma al salir de la chimenea.

Al encender el mechero, por lo tanto, se debe dejar salir todo el aire de la chimenea (cerrando el paso), para evitar que el gas se combustione dentro de ella. Cuando sucede esto último, se dice que el mechero se ha calado. Este fenómeno produce un ruido intenso, el calentamiento de la chimenea y un olor desagradable, debido a la combustión incompleta del gas. El mechero se debe apagar y volver a encender en forma correcta.

FIGURA 2.5
MECHERO BUNSEN

Mechero Mecker o Fischer. Tiene un diseño básico similar al mechero Bunsen, diferenciándose de este en que presenta una placa de criba, placa metálica con orificios en su boca. Esta placa multi-horadada permite una llama generada por un número de llamas tipo Bunsen, igual al número de orificios presente en la placa usada. Este artificio permite una calefacción más uniforme y un trabajo a mayores temperaturas. Es muy utilizado en la preparación de medios de cultivo microbiológicos y esterilización de áreas de trabajo.

Figura 2.6
Mechero Mecker



Existen otros tipos de mecheros de laboratorio; sin embargo, los anteriores son los más comunes.

Medición de temperatura

La medición de la energía calórica involucra el concepto de temperatura, que es una medida de la intensidad de calor y se expresa en grados Celsius (°C), grados Fahrenheit (°F) o Kelvin (K).

El calor es una de las formas de energía y se expresa en calorías. Al poner en contacto dos cuerpos que se encuentran a temperatura distinta, se produce un flujo de calor desde el cuerpo de mayor temperatura hacia el de menor

temperatura. La velocidad de flujo (velocidad de calentamiento), dependerá de la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos.

La medición de temperatura se realiza con un termómetro. El más utilizado consta de un capilar de vidrio graduado, conectado con un pequeño depósito, que se llena con un líquido adecuado, que generalmente es mercurio, Hg. Este elemento se caracteriza por poseer un elevado coeficiente de dilatación térmica, es decir, por experimentar un gran aumento de volumen, ante un pequeño aumento de temperatura.

El mercurio es un elemento muy tóxico. Sus vapores producen serios daños pulmonares y renales, por lo que, al romperse un termómetro, se debe proceder como se indica a continuación:

a. Recoger con papel el mercurio derramado.
b. No tocarlo con las manos.
c. Colocarlo en un frasco tapado.
d. Esparcir azufre en polvo en el área afectada.

Cuando el líquido que llena el bulbo del termómetro es mercurio, se pueden medir temperaturas comprendidas entre –38,8 °C y 357 °C (temperaturas de solidificación y ebullición del mercurio).

Es posible aumentar la temperatura de medición a 600 °C, si se construye un termómetro a presión, para lo cual se incorporan dinitrógeno o dióxido de carbono ($N_{2(g)}$ o $CO_{2(g)}$).

Para medir temperaturas bajas, se sustituye Hg por otros líquidos, como por ejemplo, tolueno, que permite medir temperaturas comprendidas entre –90 y 110 °C.

Atendiendo al uso que se le da al termómetro, existen termómetros de máxima y otros de máxima y mínima.

Los termómetros de máxima entregan solamente la temperatura máxima registrada en una medición. A este tipo corresponde el termómetro clínico utilizado para medir la temperatura corporal. Una vez usados estos termómetros, el mercurio se debe volver al origen en forma manual.

En el laboratorio se dispone de termómetros de máxima y mínima, en los cuales se puede leer la temperatura en cualquier instante. Por lo tanto, si el termómetro se enfría, el mercurio vuelve al origen.

El termómetro se puede emplear en contacto directo con la especie a la que se desea medir la temperatura, o bien, sumergido en un medio común para el termómetro y la muestra (portatermómetro o baño).

Cuando se requiere utilizar un portatermómetro o baño, es necesario elegir un medio transmisor de temperatura. Para ello se emplean líquidos tales como glicerina, aceite de silicona, vaselina líquida o ácido sulfúrico concentrado.

Estos líquidos poseen como característica el ser estables con la temperatura, tener puntos de ebullición elevados y no desprender vapores tóxicos.

Escalas de temperatura

La temperatura se suele expresar también en grados Fahrenheit, grados Celsius o en Kelvin.

En la **escala Fahrenheit**, el punto de fusión del hielo es 32 °F y el punto de ebullición del agua es 212 °F; el intervalo entre ambos se divide en 180 partes iguales, llamadas grados Fahrenheit. El 0 °F es el punto de congelación de una disolución saturada de sal en agua y el 100 °F corresponde a la temperatura normal del cuerpo humano.

En la **escala Celsius**, el punto de fusión del hielo es 0 °C y el punto de ebullición del agua es 100 °C; el intervalo entre ambas se divide en 100 partes iguales, llamadas grados Celsius o centígrados.

En la **escala Kelvin**, escala de temperaturas SI, se asigna el valor 0 a la temperatura más baja posible (–273,15 °C). La escala Kelvin es una escala de temperaturas absoluta, pues no hay temperaturas Kelvin negativas. El intervalo unidad en la escala Kelvin, llamado un Kelvin, es igual que un grado centígrado, pero no se utiliza el símbolo de grado para las temperaturas expresados en escala Kelvin.

La conversión desde grados Celsius (°C) a estas unidades es la siguiente:

$$°C = \frac{5}{9}\left[°F - 32\right]$$

$$°C = K - 273$$

Sobrecalentamiento

En ciertas ocasiones, los líquidos pueden alcanzar temperaturas superiores a su temperatura de ebullición normal, sin que se produzca el cambio de estado. El líquido se encuentra en un estado meta-estable, que se interrumpe periódicamente, al formarse una gran burbuja de vapor en su seno, la que sale en forma brusca. Así, el líquido ebulle a saltos y a una temperatura superior a la normal. Este fenómeno se denomina sobrecalentamiento y se debe al efecto de la tensión superficial del líquido.

Para evitar el sobrecalentamiento, se añade un trocito de material poroso al líquido frío. Este material sirve de núcleo de ebullición y los pequeños poros

sirven para hacer circular el vapor, formando burbujas que rompen la tensión superficial del líquido.

Los capilares en trozos pequeños también sirven como núcleos de ebullición. Cuando se realiza un calentamiento a presión reducida, los núcleos de ebullición no son efectivos y, en este caso, se utiliza la agitación magnética para romper la tensión superficial del líquido y evitar el sobrecalentamiento.

Medición de masa

En el trabajo científico, a menudo se estudian las propiedades y transformaciones de la materia, entendiéndose por materia todo aquello que ocupa espacio y posee masa. Al respecto, es útil recordar la diferencia existente entre masa y peso de una sustancia.

La **masa** de una sustancia es una medida de la cantidad de materia que contiene, mientras que el **peso** de una sustancia es la fuerza de atracción que ejerce la tierra sobre ella. Por lo tanto, peso y masa se relacionan por la ecuación:

$$peso = masa \cdot gravedad$$

Como en la superficie terrestre la gravedad varía ligeramente de un lugar a otro, es más conveniente expresar la cantidad de materia presente en una sustancia en términos de masa.

La determinación de la masa, operación que se denomina **pesada**, se realiza por comparación de pesos de dos objetos, uno de masa conocida y el otro de masa que se desea conocer. El instrumento utilizado para pesar es la **balanza**.

Existen diferentes tipos de balanza y la elección de una u otra se debe hacer teniendo en cuenta la cantidad a pesar y la precisión que se requiere en el resultado.

Cuando se necesita pesar una cantidad considerable de sustancia, o cuando no se requiere de mayor precisión en el resultado, se utiliza una balanza granataria. Estas balanzas pueden ser mecánicas o eléctricas y entregan incertezas de hasta 10^{-2} g.

Cuando se realiza un análisis cuantitativo, en el que se requiere conocer con gran precisión la masa de una sustancia, se utiliza una balanza de precisión o analítica, que tenga incertezas de hasta 10^{-4} o 10^{-5} g.

Estas balanzas son instrumentos muy delicados y deben instalarse en lugares protegidos de la humedad, cambios de temperatura y vibraciones. Al manipular una balanza analítica se deben seguir rigurosamente las instrucciones dadas por el profesor, o las que se indiquen en el catálogo correspondiente.

FIGURA 2.7
BALANZA GRANATARIA



FIGURA 2.8
BALANZA ANALÍTICA



Precauciones generales para el uso de una balanza

a) Se debe mantener en un lugar limpio y seco.
b) No se deben pesar sustancias o elementos que no se encuentren a temperatura ambiente.

c) Las sustancias se deben pesar en recipientes adecuados y no directamente sobre los platillos.
d) Al finalizar la operación de pesada se debe volver a 0 la balanza ("tarar"), limpiar los platillos y dejarla apagada.
e) La utilización de una balanza analítica se debe hacer bajo la supervisión del profesor.

Material de vidrio

Para trabajar en el laboratorio, es esencial tener un conocimiento básico del material de vidrio que se requiere y de su adecuada utilización.

Medición de volúmenes

La unidad básica de volumen es el metrocúbico (m^3). Dada la pequeña envergadura de las operaciones que se realizan en el laboratorio, los volúmenes se miden, generalmente, en centímetros cúbicos (cm^3). Otra unidad de volumen muy utilizada es el litro, L. La interconversión de unidades es la siguiente:

$$1\ m^3 = 1.000\ L$$
$$1\ L = 1.000\ mL$$
$$1\ mL = 1\ cm^3$$

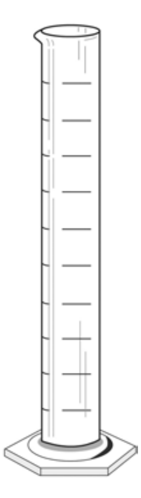
Los únicos materiales que se deben utilizar para medir volúmenes (material volumétrico) en un laboratorio químico son:

- Probeta
- Pipeta graduada
- Pipeta volumétrica
- Bureta
- Micropipeta

Probeta. Se utiliza para entregar un volumen determinado de líquido, por vaciado. Existen probetas de 10, 25, 50, 100 y hasta 2.000 mL de capacidad. Debido a la graduación con que se entregan el volumen, no son útiles cuando se requiere una medida de volumen de gran precisión.

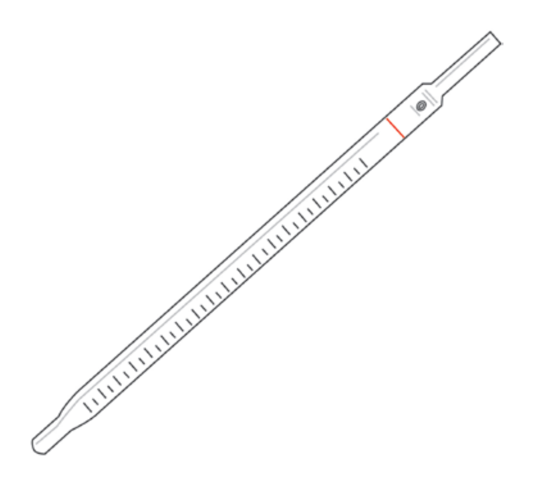
Para leer correctamente en una probeta, o en cualquier otro instrumento graduado, al medir volúmenes de líquidos incoloros, el ojo del observador debe estar a la altura del menisco formado por el líquido, para evitar el error de paralelaje que resultaría al leer por sobre o bajo el menisco.

FIGURA 2.9
PROBETA



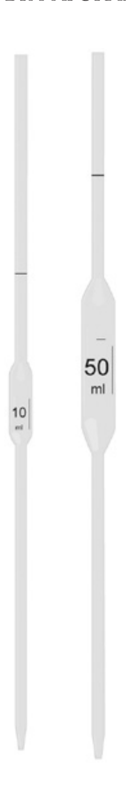
PIPETA GRADUADA. Permite medir fracciones de volúmenes con una precisión aceptable. Al utilizar una pipeta graduada, se debe tener la precaución de ver si es de aforo simple, o de doble aforo. Las de aforo simple se deben vaciar totalmente, en cambio, las de doble aforo miden la cantidad de líquido indicado hasta la graduación inferior. Existen pipetas graduadas de 1, 2, 5 y 10 mL, generalmente graduadas en décimas y centésimas del volumen que contienen.

FIGURA 2.10
PIPETA GRADUADA



Pipeta aforada. Se utiliza para transferir volúmenes fijos y exactos ("alícuotas") de un líquido. Existen pipetas aforadas de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 25 y 50 mL de capacidad y para utilizarlas se deben seguir las mismas normas que para una pipeta graduada.

Figura 2.11
Pipeta aforada



Micropipeta. Son un tipo de pipeta graduada muy utilizada en los laboratorios biológicos. Miden volúmenes entre 0,1 μL y 10 mL. Existen micropipetas de monocanal, que miden un volumen a la vez, y las de multicanal, que miden varios volúmenes simultáneamente. Pueden ser manuales o automáticas.


FIGURA 2.12
MICROPIPETA DE MULTICANAL



Uso de la pipeta

La pipeta se llena por succión, ya sea aspirándola con la boca, cuando se trata de líquidos inofensivos, o de disoluciones muy diluidas, o bien succionando con una pera de goma, llamada propipeta, si las sustancias son tóxicas o corrosivas. En lo posible, se debe preferir siempre este último método.

La pipeta, así como todo material de vidrio destinado a la medición de volumen, debe ser previamente ambientada con el líquido a medir. Esto se realiza cuando el material se encuentra limpio, pero húmedo y consiste en hacer escurrir una pequeña porción del líquido por las paredes internas del instrumento. Obviamente, el líquido de ambientado se desecha. Este proceso tiene como fin evitar toda alteración de la sustancia a medir, ya sea en su composición o concentración.

Al vaciar una pipeta de aforo simple, debido al fenómeno de capilaridad, en la boquilla permanece un pequeño volumen de líquido. Este volumen ya ha sido considerado al calibrar la pipeta; por lo tanto, no debe ser forzado a salir.

PROPIPETA. Pera de goma que consta de tres válvulas, A, S y E, y dos bulbos, uno grande, al centro, y uno pequeño, al costado, que funcionan gracias a un balín y controlan tanto la entrada como la salida del líquido contenido en la pipeta. Para usarla se deben seguir los siguientes pasos:

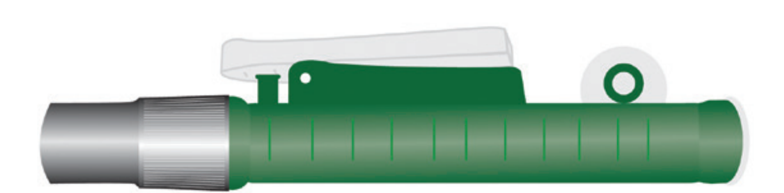
- Presionar con los dedos pulgar e índice la válvula A y apretar el bulbo con los demás dedos para expulsar el aire y producir un vacío que permita la entrada del líquido.

- Sumergir la punta de la pipeta en el líquido. Presionar la válvula S para que el líquido comience a subir por la pipeta hasta el nivel o marca deseada.
- Para expulsar el líquido se debe presionar sobre la válvula E y mantenerla presionada hasta dejar salir la cantidad deseada de líquido.
- Para permitir que caiga la última gota, mantener la presión sobre la válvula E y cubrir la entrada con el dedo medio y apretar el bulbo pequeño.

FIGURA 2.13
PROPIPETA

ASPIRADOR DE CREMALLERA. Cumple la misma función que la propipeta. Se acopla a la pipeta en la parte inferior, y al mover la rueda, subiendo la cremallera, sube el líquido. Para vaciar lentamente, se debe mover la rueda en sentido contrario. Si se desea vaciar rápidamente el líquido, se debe presionar el soporte lateral.

FIGURA 2.14
ASPIRADOR DE CREMALLERA

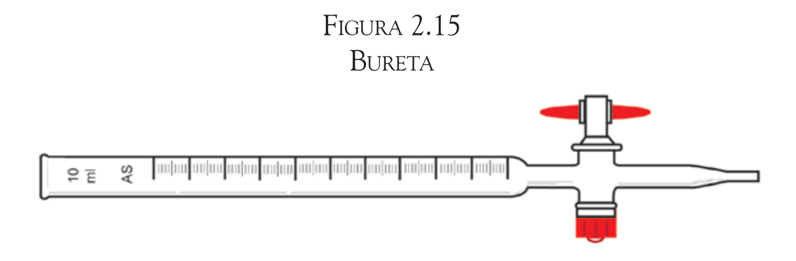


Bureta. Tubo graduado, provisto de una llave, para proporcionar un volumen deseado. Otorga mediciones con precisión del orden de la centésima de mL (± 0,01 mL).

En el uso de la bureta se debe tener en cuenta la precaución de eliminar totalmente las burbujas de aire que puedan quedar en la boquilla, antes de realizar la medición. Además, el vaciado de la bureta debe ser lento, para que el líquido tenga el tiempo necesario para escurrir y la lectura sea correcta.

Nota: El montaje de la bureta se debe hacer poniendo la pinza a un tercio (1/3) de su largo, medido desde la boquilla, para minimizar la posibilidad de fractura.

Figura 2.15
Bureta



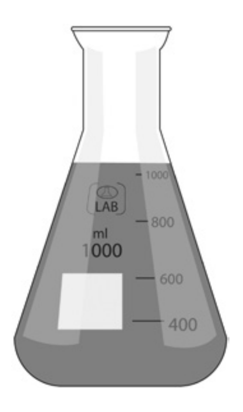
Otros materiales de uso cotidiano en el trabajo de laboratorio son los siguientes:

Vaso de precipitado. Puede estar graduado para contener un volumen aproximado de líquido. Se utiliza, principalmente, para disolver sustancias y para realizar reacciones que no requieren calentamiento prolongado y que no desprenden vapores tóxicos o corrosivos. Los más comunes tienen capacidades que van desde 25 mL hasta 2 L.

Figura 2.16
Vaso de precipitado

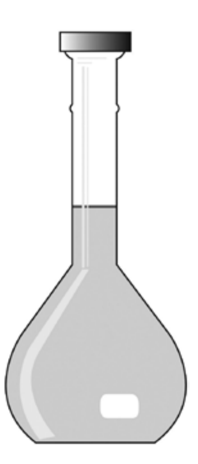
Matraz Erlenmeyer. Puede estar graduado para contener un volumen aproximado de líquido. Es especialmente útil cuando se requiere tener un volumen de líquido en constante agitación. Por su forma, el líquido no salpica fuera del matraz. También es adecuado para calentar sustancias durante tiempos cortos. Al igual que los vasos de precipitado, existen de diversa capacidad, con volúmenes que fluctúan desde 25 mL hasta 1 L.

Figura 2.17
Matraz Erlenmeyer



Matraz aforado. Material calibrado para contener un volumen específico de líquido. Se utiliza para preparar disoluciones. Estos matraces deben permanecer tapados, para evitar la evaporación del disolvente de la disolución.

Figura 2.18
Matraz aforado



Varilla de vidrio o bagueta. Se utiliza para agitar disoluciones o para guiar un flujo de líquido, evitando pérdidas por escurrimiento.

Embudo de gravitación. Se monta sobre un matraz Erlenmeyer, o bien, soportado en un aro metálico sobre un vaso de precipitado, en cuyo caso el vástago del embudo debe tocar las paredes del vaso, para evitar salpicaduras.

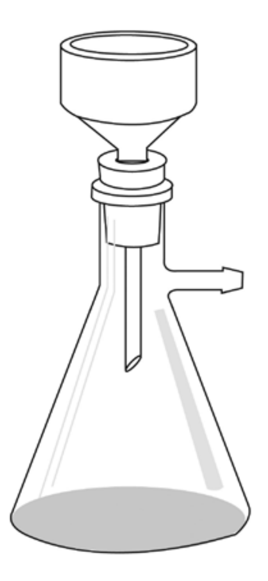
Figura 2.19
Embudo de gravitación



Embudo Büchner. Son embudos de porcelana o vidrio, de diferentes diámetros. En su parte interna, poseen un disco con orificios, donde se ponen los medios filtrantes (papel filtro). Se utiliza para realizar filtraciones al vacío.

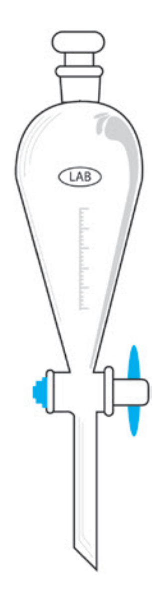
Matraz Kitasato. Matraz de vidrio que posee un vástago en la parte superior, para conectarlo a un sistema de vacío. Están hechos de cristal grueso, para que resista los cambios de presión. Se usa junto con el embudo Büchner, para efectuar filtraciones al vacío.

FIGURA 2.20
MATRAZ KITASATO Y EMBUDO BÜCHNER



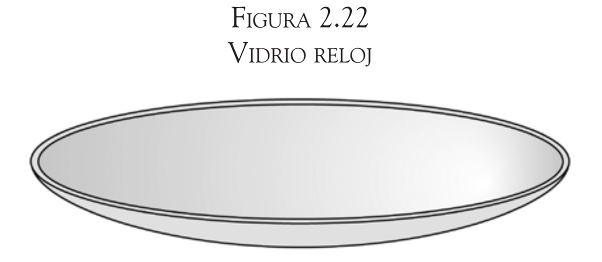
EMBUDO DE SEPARACIÓN. Embudo con forma de globo. Existen en diferentes capacidades. Se utiliza para separar líquidos inmiscibles.

FIGURA 2.21
EMBUDO DE SEPARACIÓN



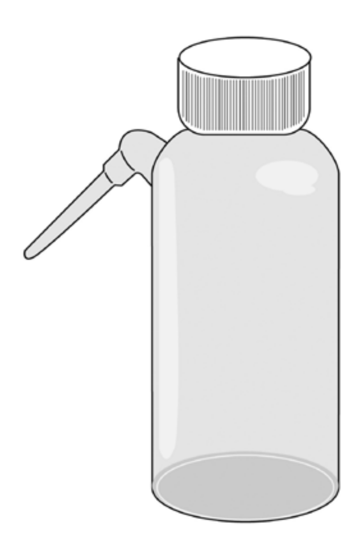
Vidrio reloj. Trozo de vidrio circular, utilizado para mantener un vaso tapado, o bien, como recipiente para pesar.

Figura 2.22
Vidrio reloj



Frasco lavador o piseta. Frasco de polietileno, que suministra pequeños chorros de líquido y se utiliza para ayudar a arrastrar sólidos desde las paredes de un contenedor, o bien, para lavar precipitados.

Figura 2.23
Piseta y frasco lavador



En el laboratorio, el líquido más utilizado es el agua destilada. Existen bidones con llave que contienen el **agua destilada**, que constituye un reactivo más. Para evitar su contaminación, el agua destilada **siempre** se saca hacia una piseta y **nunca** se usa directamente desde el bidón.

Lavado y secado del material de vidrio

Lavado. La limpieza del material de vidrio en un laboratorio es esencial, ya que pequeños residuos pueden contaminar un producto o ser la causa del fracaso de una experiencia.

La mayoría de las veces es suficiente un lavado a fondo con agua y detergente, ayudándose de escobillas adecuadas al recipiente. Sin embargo, a veces es necesario un lavado más riguroso, por tratarse de material que será utilizado en técnicas analíticas, o bien, porque aún queda suciedad adherida al vidrio. En este caso, se procede al lavado con alguna de las siguientes disoluciones:

Potasa alcohólica: se prepara mezclando hidróxido de potasio, KOH, y etanol, CH_3CH_2OH. Es útil para remover sustancias grasas o resinosas. Para emplear esta mezcla, se deben usar guantes de goma y no se debe dejar sumergido el material de vidrio en esta disolución por un tiempo prolongado, debido a que las bases fuertes (KOH) disuelven el material de vidrio.

Disolventes orgánicos: Se puede recurrir al uso de disolventes orgánicos como etanol, acetona, o éter de petróleo, para ayudar a retirar los restos de aceites, plásticos o resinas.

Precaución: Se debe considerar que estos disolventes son altamente inflamables.

Para cualquiera de las opciones anteriores que se elija, se debe tener en cuenta lo siguiente:

Luego del lavado con una de estas disoluciones, se debe enjuagar varias veces con abundante agua potable y finalmente con agua destilada, para retirar las sales.

Nunca se debe utilizar una disolución limpiadora tras otra, sin antes enjuagar debidamente el material con agua.

Secado. El secado se puede hacer por escurrimiento del agua, lo que requiere de algunas horas. Para un secado rápido, el material se enjuaga con un poco de etanol o de acetona, y luego se seca en una estufa, a temperatura suave (40 - 50 °C).

Precaución: Se debe tener presente que el material volumétrico (pipetas, buretas, matraces de aforo y probetas) pierde calibración con la temperatura, debido a la dilatación del vidrio.

Generalmente, se trabaja con disoluciones acuosas, por lo que es inoficioso secar el material. En tal caso, solo se ambienta, como se indicó anteriormente.

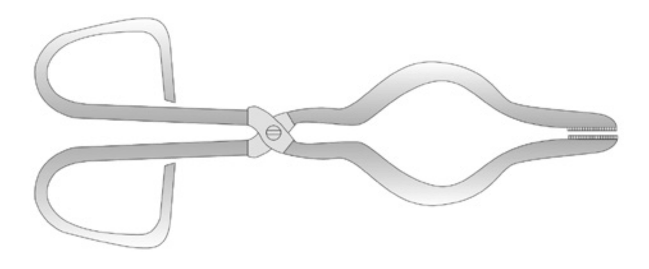
Material auxiliar

Mortero. Puede ser de vidrio, ágata o porcelana. Se utiliza para triturar sólidos hasta volverlos polvo y también para triturar vegetales; añadir un disolvente adecuado para extraer los pigmentos.

Figura 2.24
Mortero

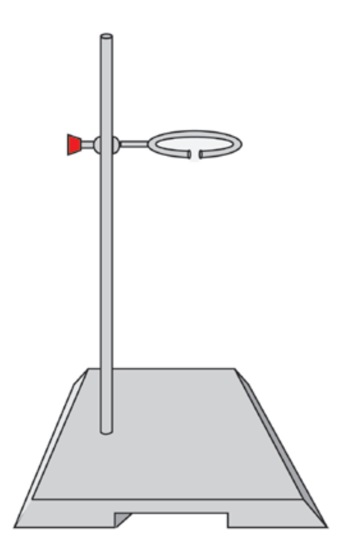
Pinzas. Son de metal niquelado o cromado, de diferentes formas y tamaños. Sirven para presionar o sujetar a otro tipo de material y como auxiliares en dispositivos experimentales.

Figura 2.25
Pinzas



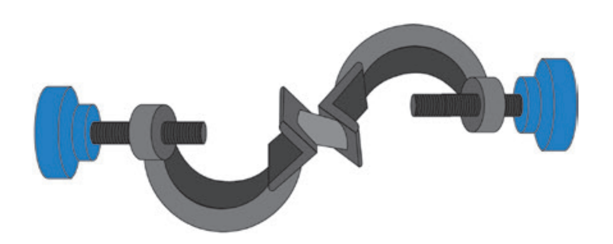
Soporte universal. Está constituido por una base de fierro en forma de placa, a la cual se atornilla, en posición vertical, una varilla del mismo material. Se utiliza con una serie de accesorios tales como pinzas y/o anillo de fierro, según sea la operación, técnica o aparato que se desee armar.

Figura 2.26
Soporte universal



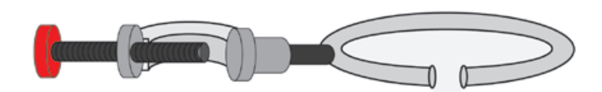
Nuez o pinza Holder. Este utensilio presenta dos nueces. Una nuez se adapta perfectamente al soporte universal y la otra se adapta a una pinza o a un anillo de metal. La porción cerrada de la nuez que sostiene la pinza debe quedar hacia abajo y la abierta hacia arriba, para disminuir los accidentes que se puedan generar por un mal cierre del tornillo de la nuez.

Figura 2.27
Nuez



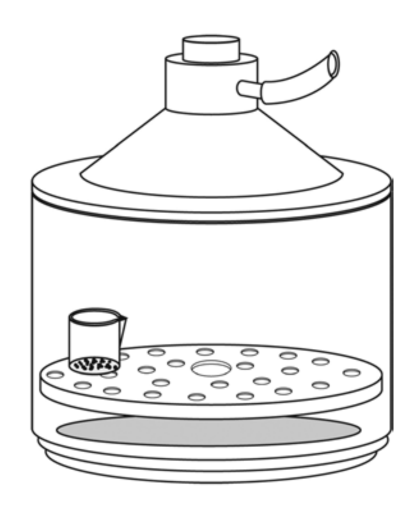
Anillo. Anillo de metal circular, que se adapta al soporte universal. Sirve de soporte de otros utensilios, como vasos de precipitado, embudos gravimétricos y embudos de separación.

Figura 2.28
Anillo



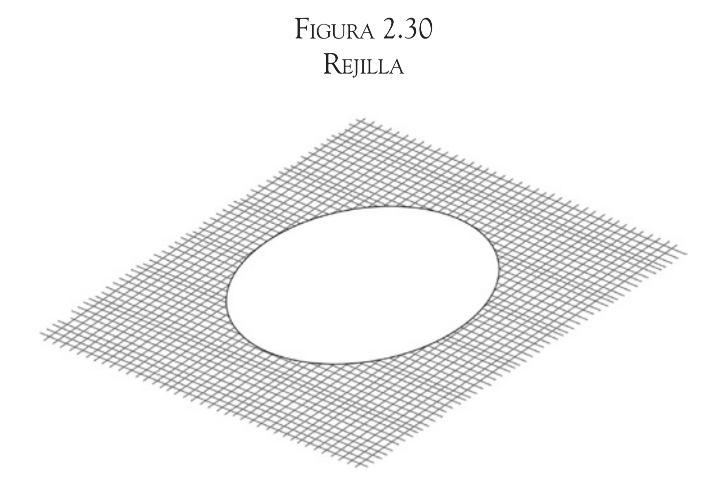
Desecadora. Recipiente de vidrio o plástico, que se utiliza para evitar que los reactivos o el material adquieran humedad del ambiente. Está herméticamente cerrado y posee en su interior una bandeja removible, sobre la cual se pone el material y/o reactivos y en la parte inferior un desecante que, generalmente, es sílica. El cambio de color del desecante indica la presencia de humedad, por lo que se debe cambiar. Para su utilización, se debe secar el material en la estufa, para luego dejar enfriar en la desecadora. Algunas desecadoras permiten hacer vacío dentro de ellas.

Figura 2.29
Desecadora



Rejilla. Se trata de una tela de alambre, de forma cuadrada, con la parte central recubierta de porcelana o nucerite (cerámica y metal), es decir, un material refractario, con el objeto de lograr una mejor distribución del calor. Se usa para sostener utensilios que se van a someter a calentamiento y proporciona un calentamiento uniforme.

Figura 2.30
Rejilla



Trípode. Está hecho de fierro y posee tres patas. Se utiliza para sostener materiales que serán sometidos a calentamiento.

Figura 2.31
Trípode



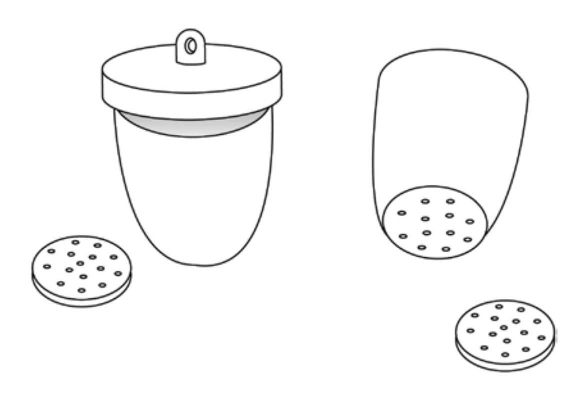
Triángulo de porcelana. Triángulo de fierro, cubierto de anillos de porcelana. Permite calentar crisoles.

Figura 2.32
Triángulo de porcelana



Crisol Gush o crisol filtrante. Suele ser de porcelana, de un metal inerte o de algún tipo de material refractario. Se utiliza para calcinar o fundir sustancias. Se calienta a fuego directo.

Figura 2.33
Crisol Gush



Clasificación de los reactivos comerciales

Calidad técnica. La calidad de los reactivos químicos clasificados como de calidad técnica, es indeterminada y solo deben utilizarse cuando la pureza no es de importancia fundamental. En general, los productos de calidad técnica no se usan en laboratorios analíticos.

Calidad USP. Se ha demostrado que los productos químicos USP concuerdan con las tolerancias establecidas por la United States Pharmacopeia. Las clasificaciones se refieren a los límites de contaminantes peligrosos para la salud.

Calidad reactivo. Estos reactivos cumplen con las condiciones mínimas de la Reagent Chemical Comittee of the American Chemical Society; siempre que sea posible se usarán en los trabajos analíticos.

Calidad patrón primario. La calidad requerida para un patrón primario, además de su extraordinaria pureza, consiste en: estabilidad (ante los agentes atmosféricos); ausencia de agua de hidratación; masa molar lo suficientemente elevada, para disminuir los errores asociados a la operación de pesada; fácil adquisición y precio módico.

Reactivos de uso especial. Son reactivos químicos que se han preparado para determinaciones específicas. Estas incluyen disolventes para espectrofotometría, HPLC, espectroscopía atómica no acuosa, microscopía electrónica, etcétera. Estos reactivos llevan información pertinente al uso específico para el cual se han preparado.

El agua

El agua purificada se utiliza en todas las industrias y organizaciones científicas. El organismo internacional para especificaciones de estandarización del agua para uso de laboratorio ISO creó la norma ISO 3696: 1987. Esta normativa contempla los siguientes tres niveles de calidad del agua:

Calidad 1. Agua fundamentalmente libre de contaminantes disueltos o iónicos coloidales y orgánicos. Es adecuada para los requisitos analíticos más exigentes, incluyendo los de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Se debe producir mediante tratamiento adicional del agua de calidad 2; por ejemplo, mediante ósmosis inversa o intercambio iónico, seguido de filtración a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2μm, para eliminar las partículas o efectuar una redestilación desde un equipo de sílice fundida. Los equipos más modernos poseen una lámpara UV, para esterilizar el equipo y el agua.

Calidad 2. Agua con muy bajo nivel de contaminantes inorgánicos, orgánicos o coloidales y adecuada para fines analíticos sensibles, incluyendo espectrometría de absorción atómica y para la determinación de constituyentes en cantidades de trazas. Se puede producir mediante destilación múltiple, intercambio iónico u ósmosis inversa, seguido de destilación.

Calidad 3. Agua adecuada para la mayoría de trabajos de química de laboratorio y para la preparación de disoluciones. Se puede producir mediante destilación única, intercambio iónico u ósmosis inversa. A menos que se especifique lo contrario, se debe utilizar para trabajos analíticos habituales.

Parte experimental

Calibración de instrumentos de uso común en el laboratorio químico

La calibración es el procedimiento de comparación entre lo que “indica un instrumento” y lo que “debería indicar”, de acuerdo a un patrón de referencia con valor conocido.

Los resultados de una calibración se pueden indicar de dos formas:

- Corrección a aplicar, obtenida como valor de referencia – valor indicado
- Error del instrumento, valor indicado – valor de referencia

Calibración de una balanza

Para calibrar una balanza lo ideal es utilizar objetos de peso exactamente conocido. Lo más habitual es utilizar patrones de masa. Si no es posible conseguir tales patrones, se pueden utilizar monedas, que deben limpiarse con acetona antes de su uso. En la Tabla 1, se encuentran las masas de las monedas actualmente en circulación en Chile. Independiente del objeto a pesar y de la balanza a calibrar, el procedimiento es el mismo.

Procedimiento para calibrar una balanza

- Cerciórese de que la burbuja se encuentre centrada. Si no lo está, avise a su profesor.
- Encienda la balanza y observe hasta que aparezcan los ceros correspondientes. Si no es así, presione la tecla TARE (T) y espere.
- Retire la tapa de metal y coloque una moneda para pesar en el platillo.
- Vuelva a poner la tapa de metal.
- Anote el valor que se registra en el visor (si es necesario) y tare.
- Pese el objeto y repita la operación al menos cinco veces. Recuerde no tocar jamás el objeto directamente con las manos.
- Retire el objeto pesado, limpie el platillo con el pincel y deje la balanza en cero.
- La masa real de las monedas la encuentra en la Tabla 1 (datos obtenidos del Banco Central de Chile).

TABLA 1
PESOS DE MONEDAS

Valor de la moneda (en pesos)	Masa (g)
1	0,70
5	2,20
10	3,50
50	7,00
100 antiguas	9,00
100 nuevas	7,58
500	6,50

Capítulo 3

Análisis e informe de resultados numéricos

ANÁLISIS E INFORME DE RESULTADOS NUMÉRICOS

La química es, en gran parte, una ciencia experimental y está relacionada con variables que se pueden medir. Los resultados que se obtienen en las mediciones, generalmente se emplean para el cálculo de otras cantidades relacionadas. Así, cuando se habla de medición, se puede hacer referencia a propiedades que se determinan directamente o por métodos indirectos.

Como medidas directas existen, por ejemplo: la temperatura, que se mide con el termómetro; la masa, que se mide con la balanza y el volumen, que se mide con la pipeta, el matraz aforado, la bureta o la probeta.

A partir de datos de este tipo, se calculan otras cantidades; por ejemplo, la densidad. Por lo tanto, es necesario conocer los métodos para el adecuado manejo de valores numéricos, lo que permite expresar correctamente un resultado.

Notación científica

En el trabajo científico es muy común encontrarse con números muy grandes o demasiado pequeños, por lo que, para trabajar con este tipo de cantidades, se utiliza la notación científica, según la cual todos los números se pueden expresar como:

$$N \cdot 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10, y n es un exponente entero, que puede ser positivo o negativo.

Ejemplos:

Número	Notación científica
800000	$8 \cdot 10^{5}$
240,268	$2{,}40268 \cdot 10^{2}$
0,0000628	$6{,}28 \cdot 10^{-5}$

Análisis de cifras significativas

Se definen como cifras significativas (cs) los dígitos representativos de una cantidad medida o calculada. Así, por ejemplo, cuando el resultado que se informa de una operación de pesada es 8,46 g, se da a entender que la medición se hizo utilizando una balanza granataria. En cambio, si el resultado es 8,4601 g, se deduce que la medición se realizó en una balanza de precisión o analítica.

En el primer caso, el valor real fluctúa entre 8,45 y 8,47 g, lo cual significa que la incerteza de la medición es de ± 0,01 g, mientras que en el segundo caso, la incerteza es de ± 0,0001 g.

Así, se considera como incerteza la última cifra decimal de una cantidad, a menos que el instrumento con el que se efectuó la medición exprese otra incerteza. Por ejemplo, las incertezas de algunos materiales volumétricos son:

Material	Incerteza
Probeta de 250 mL	± 1 mL
Probeta de 10 mL	± 0,1 mL
Bureta de 25 mL	± 0,01 mL

Los ejemplos anteriores permiten deducir la importancia de expresar un resultado con el número de cifras significativas adecuado.

Para determinar cuántas cifras significativas (cs) tiene un número, se deben considerar las siguientes reglas:

- Cualquier dígito diferente de cero, es significativo. Por ejemplo: 436 L tiene 3 cs; 12,29 cm tiene 4 cs, etcétera.
- Los ceros ubicados entre dígitos distintos de cero son significativos. Por ejemplo: 309 L tiene 3 cs; 4,0018 tiene 5 cs; etcétera.

- Los ceros ubicados a la izquierda del primer dígito diferente de cero no son significativos, solo indican la ubicación del punto decimal. Por ejemplo: 0,06 m tiene 1 cs; 0,000414 L tiene 3 cs; etcétera.

Nótese que en estos casos resulta muy útil la notación científica, pues permite evitar confusiones. Para los ejemplos dados recién, en el primer caso se tendría $6 \cdot 10^{-2}$ m (1 cs) y, en el segundo caso, $4{,}14 \cdot 10^{-4}$ L (3 cs).

Si un número es mayor que 1, todos los ceros escritos a la derecha del punto decimal, son significativos. Por ejemplo: 7,0 mL tiene 2 cs; 30,042 L tiene 5 cs; etcétera.

Si un número es menor que 1, solo los ceros que están al final del número, o entre dígitos diferentes de cero, son significativos. Por ejemplo: 0,060 L tiene 2 cs; 0,20048 L tiene 5 cs; etcétera.

Para números sin coma decimal, los ceros que están después del último dígito diferente de cero pueden o no ser significativos. Por ejemplo, 4000 puede tener 1, 2, 3 o 4 cs.

No es posible conocer la cantidad correcta de cs, a no ser que se conozca la incerteza con que se determinó esa cantidad, para lo cual también es útil la notación científica. Así, ese número se expresará como $4 \cdot 10^3$, para 1 cs; $4{,}0 \cdot 10^3$ para 2 cs; $4{,}00 \cdot 10^3$ para 3 cs, o bien $4{,}000 \cdot 10^3$ para 4 cs, según el instrumento que se haya utilizado para hacer la medición.

Para el manejo de cs en los cálculos, se deben considerar las reglas siguientes:

- En la adición y la sustracción, el número de cs a la derecha de la coma decimal está determinado por la medición de mayor incerteza. Por ejemplo, se quiere conocer la masa del contenido de una taza de café, preparada de la siguiente manera:

Ingrediente	**Masa (g)**	**Incerteza (g)**
Café instantáneo	5,2	± 0,1
Azúcar	2,26	± 0,01
Agua	350	± 1
Masa total	357,46	
Se redondea a	357	± 1

El procedimiento para aproximar, o redondear, se representa a través del siguiente ejemplo:

Como resultado de una operación se obtiene la cantidad de 8,5353 g.

Si el resultado se debe expresar con 3 cs, se informa 8,54 g.

Si el resultado se debe expresar con 4 cs, se informa 8,535 g.

Es decir, antes de eliminar los dígitos sobrantes, todo número que está seguido por un dígito igual o superior que 5, se aproxima al dígito superior.

- En la multiplicación y la división, la incerteza del resultado la dará el último dígito de la cifra con mayor incerteza. Por ejemplo:

$3{,}5019 \cdot 1{,}6 = 5{,}60304$ se aproxima a 5,6

$\frac{3{,}18}{214{,}07}$ 0,0148549 se aproxima a 0,0149 o bien $1{,}49 \cdot 10^{-2}$

En estos casos, es fundamental tener presente que los números exactos obtenidos por definición, o cuando se cuenta un número de objetos, se consideran con un número infinito de cs. Por ejemplo:

Si un envase contiene 3,6 L de un líquido, para calcular el contenido de 6 envases idénticos se hará:

$$3{,}6 \cdot 6 = 22\ L$$

El resultado se expresa con 2 cs, porque el número 6, en realidad, indica únicamente el número de veces que se repite el número al que multiplica.

Si en la determinación de la masa de un objeto se repitió tres veces la operación de pesada, para calcular el valor promedio se hará:

$$\frac{(0{,}1824 + 0{,}1816 + 0{,}1829)}{3} = 0{,}1829\ \text{g}$$

El resultado se expresa con 4 cs, porque el número, en realidad, solo indica las veces que debe dividirse la sumatoria.

En cálculos de más de una operación, es aconsejable ir dejando una cifra en exceso del número estimado y luego redondear en la respuesta, según la incerteza correcta.

En estos casos, el orden para hacer las operaciones es: primero las adiciones y sustracciones, y luego las multiplicaciones y divisiones. Por ejemplo:

$$\frac{(40{,}856 - 3{,}58 \cdot 7{,}0901)}{3{,}2504 + 0{,}0003} = \frac{37{,}276 \;\; 7{,}0901}{3{,}2507}$$

$$\frac{264{,}290}{3{,}2507} = 83{,}3024 \qquad \text{se redondea a } 83{,}30$$

Precisión y exactitud

Cuando se analizan mediciones y cifras significativas (cs), es conveniente tener muy clara la diferencia existente entre dos términos muy usados en este ámbito: precisión y exactitud.

La exactitud indica cuán cerca está una medición del valor real de una cantidad medida. Por lo tanto, dice relación con el error de una medición.

$$E = \; x_i - x_t$$ Error absoluto

$$E = \frac{x_i - x_t}{x_i} \cdot 100\%$$ Error relativo

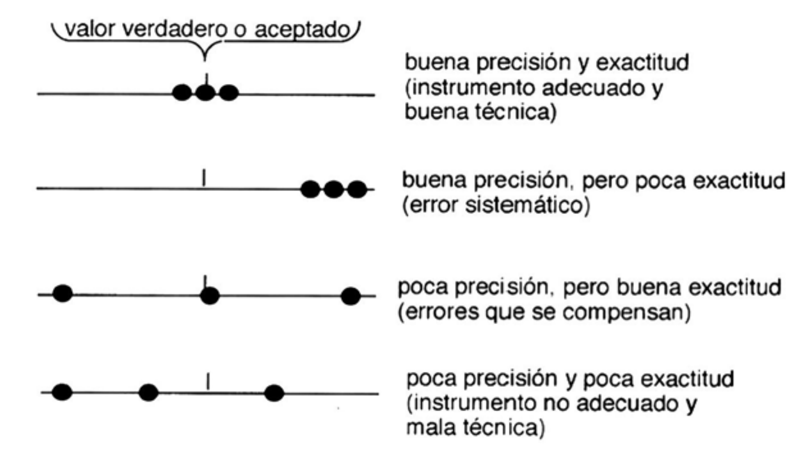
x_i = valor experimental
x_t = valor correcto o aceptado

La precisión indica cuánto concuerdan dos o más mediciones experimentales realizadas en condiciones idénticas. Por lo tanto, dice relación con la incerteza, la precisión o la desviación de los datos obtenidos.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$ Desviación estándar

n = Número de datos obtenidos
$\bar{x}$= Valor promedio

Esquema: Precisión y exactitud



Reproducibilidad y repetibilidad

La repetibilidad se refiere a la variabilidad de resultados de las medidas realizadas por un mismo analista, utilizando las mismas disoluciones y equipos, en un mismo laboratorio y el mismo día.

En cambio, la reproducibilidad da cuenta de la variabilidad de resultados de medidas realizadas por diferentes analistas, en diversos laboratorios, utilizando disoluciones diferentes y en momentos distintos.

Tipos de errores

Cuando se realiza una medición es necesario conocer la exactitud del resultado obtenido y la única forma de conocerla es compararla con el valor real. Sin embargo, generalmente, este valor (el real) es lo que se desea determinar.

En estos casos es necesario tener en cuenta los errores involucrados en los resultados. En los análisis químicos, se pueden observar tres tipos de errores:

- **Error grueso o grosero**: son esporádicos, generalmente grandes y pueden hacer que los resultados sean altos o bajos. Provocan que un resultado sea tan diferente al resto, que es evidente la ocurrencia de un error. Ejemplos de este tipo de error son: utilizar reactivos contaminados, derrame de algún reactivo, etcétera. En estos casos, la única solución es comenzar el experimento desde el inicio.
- **Error aleatorio o indeterminado**: provoca que los resultados se distribuyan simétricamente alrededor de un valor promedio, puesto que difieren

entre ellos. Afectan la precisión de una medición. Es muy difícil conocer el origen de estos errores. Ejemplo de este tipo de error es la variación imperceptible de la temperatura en una balanza que provoca que un mismo objeto no tenga la misma masa cada vez que se pesa. Es por esto que cada vez que se presenta un resultado, debe estar acompañado de, por lo menos, la desviación estándar de las medidas.

- **Error sistemático o determinado**: Provoca que todos los resultados sean erróneos en un mismo sentido. En un mismo experimento pueden existir varias fuentes de error (positivos y negativos). En los casos siguientes se conoce el origen del error:
- **Error de instrumento**: se debe a los aparatos utilizados en la medición (pipetas, balanzas, etcétera); para minimizar estos errores es necesario mantener los aparatos y equipos calibrados.
- **Errores de método**, que surgen del comportamiento no ideal de los sistemas analíticos. Un buen ejemplo es el exceso de agente valorante necesario para la aparición del color en las volumetrías.
- **Errores personales**: se originan en los errores cometidos por el analista y la mayoría son involuntarios. Entre estos errores, está el prejuicio; generalmente, se tiene un resultado mental que se desea obtener. Para minimizar este tipo de error, se deben utilizar blancos, estándares de referencia, variar el tamaño de la muestra, usar métodos alternativos de medición, etcétera.

Rendimiento

El cálculo de rendimiento, muy común en química, no es más que el cálculo de un porcentaje. Sin embargo, es importante distinguir entre el rendimiento de una reacción y el de un proceso que no involucra una reacción química.

Cuando se trata de una reacción, el rendimiento se refiere a la cantidad real del producto que se obtiene, con respecto a la que debería obtenerse a partir de los valores estequiométricos, deducidos de la ecuación química balanceada.

Por ejemplo, si se mezclan 55,837 g de Fe y 32,066 g de S, según la ecuación, teóricamente deberían obtenerse 87,903 g de FeS:

$$Fe + S \rightarrow FeS$$

Pero si en la práctica se obtienen 81,002 g de FeS, se dice que se obtuvo un rendimiento de 92,149%. Es decir, en estos casos, el rendimiento se calcula según:

$$\% \text{ rendimiento} = \% \text{ R} = \frac{\text{Cantidad real obtenida}}{\text{Cantidad teórica a obtener}} \cdot 100$$

Cuando se trata de un proceso, el rendimiento se refiere a la cantidad que se logra recuperar, con respecto a la cantidad con que se inició el proceso.

Por ejemplo, si 1,006 g de un sólido se somete a un proceso de purificación, como recristalización, y finalmente se obtiene 0,498 g de producto puro, se dice que se obtuvo un rendimiento de 49,5%. El rendimiento se calcula según:

$$\% \text{ R} = \frac{\text{Cantidad obtenida}}{\text{Cantidad inicial}} \cdot 100$$

En este caso, el rendimiento se interpreta como el porcentaje (%) de pureza del compuesto, despreciando las pérdidas inherentes al proceso mismo de purificación.

Ejercicios

1. Exprese los siguientes números de acuerdo con la notación científica e indique el número de cifras significativas:
   a) 0,00000000001
   b) 21,0001
   c) 1004,016
   d) 522,216
   e) 0,0103

2. Indique el número de cs de las siguientes cantidades:
   a) $2{,}010 \cdot 10^3$
   b) $7{,}0 \pm 0{,}1$
   c) 103
   d) 0,16
   e) 0,0178
   f) 17,03

3. Realice las siguientes operaciones y exprese el resultado con el número apropiado de cs:
   a) $3{,}7 + 0{,}01 + 219 + 1{,}4857$
   b) $18{,}96 - 1{,}8$
   c) $4{,}1876 \cdot 1{,}12$
   d) $0{,}0018 \cdot 2{,}1$
   e) $424 \cdot 0{,}016$
   f) $\frac{5{,}45}{12{,}12}$
   g) $\frac{2{,}51\ (20{,}03 - 0{,}605)}{60{,}5}$
   h) $\frac{(41{,}27 - 0{,}414) \cdot 0{,}0521 \cdot 7{,}090}{(0{,}5135 + 0{,}0009)}$

Capítulo 4

Sólidos: purificación y separación

SÓLIDOS: PURIFICACIÓN Y SEPARACIÓN

Objetivos

Conocer y aplicar:

- El concepto de solubilidad.
- Los diferentes agentes desecantes.
- Los conceptos y la técnica de recristalización.
- Distintos tipos de filtración (en frío, en caliente y a presión reducida).
- El método de determinación del punto de fusión.
- La medición del punto de fusión con distintos instrumentos.
- Los conceptos y la técnica de sublimación.

Recristalización

Generalmente, los productos sólidos que se obtiene en una reacción química están impuros, debido a que contienen pequeñas cantidades (impurezas) de reactantes o productos secundarios de la reacción y, por consiguiente, se debe proceder a purificarlos.

Para el caso de compuestos que resultan ser sólidos en condiciones ambientales normales, el método más simple y común de purificación es la recristalización, utilizando un disolvente apropiado.

Esta técnica es útil para purificar o separar un sólido de sus impurezas, considerando que estas se encuentren en cantidades inferiores al 10%.

La recristalización se basa en la diferencia de solubilidad de las distintas sustancias en un disolvente, o en una mezcla de estos. Se entiende por solubilidad "la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en 100 partes de disolvente a una determinada temperatura".

Para algunas sustancias, los datos de solubilidad se encuentran tabulados en los manuales de laboratorio o Handbook. Allí se informa la solubilidad de los compuestos en los disolventes utilizados para recristalizar (agua, etanol, metanol, hexano, etcétera), a dos temperaturas diferentes (generalmente 10 o 15 °C y una temperatura algo inferior a la de ebullición del disolvente). En muchos casos, la solubilidad está expresada solo en conceptos. En la Tabla 4.1, se muestra algunos ejemplos:

TABLA 4.1
SOLUBILIDAD DE ALGUNAS SUSTANCIAS ORGÁNICAS

Sustancia	**Solubilidad (g de soluto en 100 partes de disolvente)**		
	Agua	**Etanol**	**Éter**
Ácido benzoico	$0{,}21^{17{,}5°*}$ $2{,}2^{75°}$	$46{,}6^{15°}$	$66^{15°}$
Piperonal	$0{,}1^{1°}$ $0{,}66^{78°}$	$55{,}0^{78°}$	∞
Pinacol	Algo soluble en frío Soluble en caliente	Muy soluble	Muy soluble

*Solubilidad de ácido benzoico en agua, a 17,5 °C es 0,21 g en 100 partes de disolvente

Cuando se desea purificar un sólido por recristalización, frente a cada disolvente se pueden presentar dos situaciones:

i) las impurezas son más solubles en el disolvente que el compuesto que se desea purificar o bien,

ii) las impurezas son menos solubles en el disolvente que el compuesto que se desea purificar.

En el primer caso, después de una o más recristalizaciones, se obtiene un sólido puro y las impurezas quedan disueltas en el disolvente.

En el segundo caso, utilizando la cantidad adecuada de disolvente, se logra retener las impurezas insolubles en el papel de filtro y el compuesto de interés se recupera desde el disolvente.

En ambas situaciones es posible purificar el sólido, aunque solo el primero es, estrictamente hablando, una recristalización.

Los requisitos fundamentales que debe cumplir un disolvente para ser utilizado en recristalización, son:

- Tener elevado coeficiente de solubilidad para la sustancia a purificar, a elevada temperatura y bajo coeficiente, a baja temperatura.
- Disolver fácilmente las impurezas.
- Proporcionar cristales bien formados del compuesto de interés.
- Poder separarse fácilmente de los cristales del compuesto purificado, para lo cual es muy importante que su punto de ebullición sea relativamente bajo.
- No reaccionar con la sustancia a purificar.
- Poseer un punto de ebullición no muy bajo (para evitar su evaporación durante el proceso) ni demasiado alto (difícil de evaporar desde el sólido obtenido).
- No debe ser tóxico, inflamable o perjudicial para el medioambiente.

Si dos o más disolventes se consideran igualmente apropiados para la recristalización, la selección final se hará considerando factores como toxicidad, inflamabilidad y costo.

En la Tabla 4.2, se dan algunos ejemplos de los disolventes más utilizados para recristalización, en orden decreciente de polaridad. Casi todos los disolventes son inflamables y todos, excepto el agua y etanol son al menos moderadamente tóxicos.

TABLA 4.2
DISOLVENTES UTILIZADOS EN RECRISTALIZACIÓN

Disolvente	p. e. (°C)	Uso común
Agua (H_2O)	100	Sales, compuestos polares
Metanol (CH_3OH)	64	General
Etanol (CH_3CH_2OH)	78	General
Acetona (CH_3COCH_3)	56	Compuestos polares, general
Acetato de etilo ($CH_3COOCH_2CH_3$)	77	General
Diclorometano (CH_2Cl_2)	40	Compuestos de bajo p. f.
Cloroformo ($CHCl_3$)	61	General
Tolueno ($C_6H_5CH_3$)	111	Aromáticos, hidrocarburos

Una vez seleccionado el disolvente apropiado, en términos generales, la recristalización consiste en lo siguiente:

- Disolución del sólido impuro en una mínima cantidad de algún disolvente en su punto de ebullición (se recomienda añadir 20% de exceso sobre el volumen determinado a partir de la solubilidad, para compensar la pérdida por evaporación).
- Decoloración de la disolución, cuando el producto a purificar es blanco.
- Separación de las impurezas insolubles, por filtración en caliente.
- Enfriamiento de la disolución, para producir la cristalización del sólido.
- Separación de los cristales del disolvente (denominado "aguas madres"), por filtración en frío.
- Lavado con un disolvente adecuado.
- Secado de los cristales obtenidos.

La primera etapa se refiere a la "preparación de una disolución sobresaturada". El grado de sobresaturación (G.S.) se define como:

$$\mathbf{G.S.} = \frac{\mathbf{Q - S}}{\mathbf{S}}$$

donde Q es la cantidad de soluto añadido en un determinado volumen de disolvente y S es la solubilidad de ese soluto en la misma cantidad de disolvente. Por lo tanto, si:

Q > S, la disolución está sobresaturada
Q = S, la disolución está saturada
Q < S, la disolución no está saturada (disolución insaturada)

Para preparar la disolución sobresaturada se debe colocar en un matraz Erlenmeyer el sólido a purificar previamente pesado y la cantidad de disolvente apropiada para tener, a temperatura ambiente, una disolución sobresaturada.

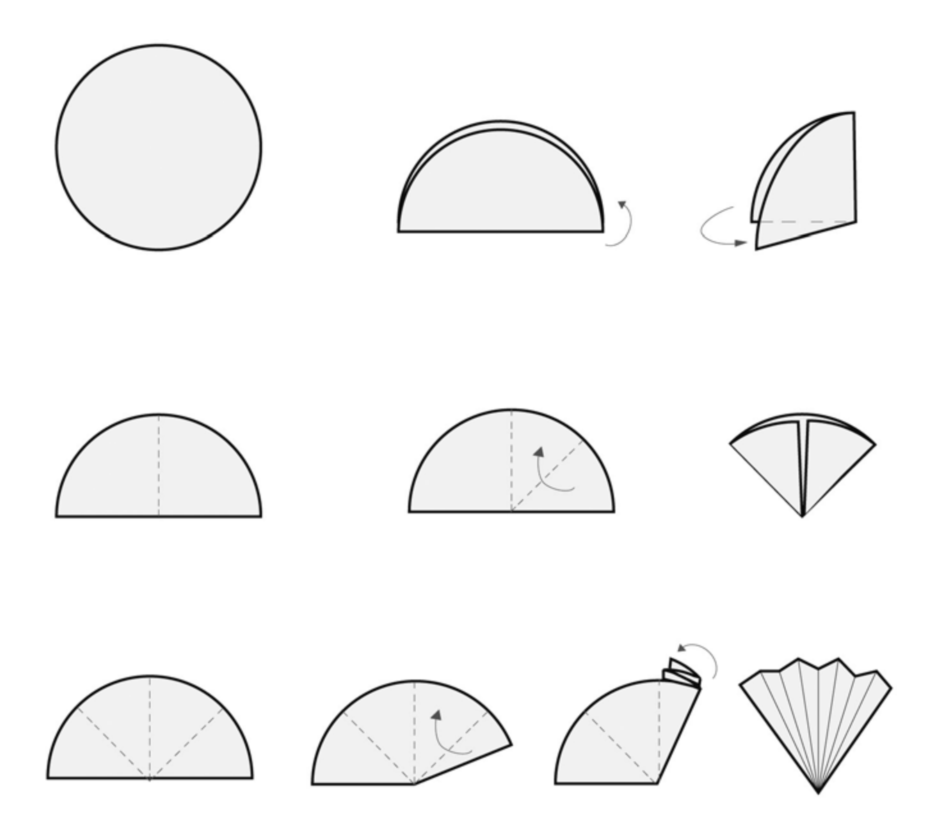
Colocar piedras de ebullición o material poroso en el recipiente y calentar. Deberán permanecer insolubles solo las impurezas (además del carbón activado, cuando se ha realizado la segunda etapa).

Si el producto a purificar es blanco y en la primera etapa se ha obtenido una disolución coloreada, se debe añadir una pequeña cantidad de carbón activado, que es carbón finamente dividido, lo que permite separar impurezas coloreadas por adsorción sobre su superficie. Evidentemente, el carbón permanece insoluble durante el proceso.

La tercera etapa consiste en filtrar rápidamente la disolución caliente, evitando la cristalización del producto a purificar en el recipiente que lo contiene.

Para filtrar en caliente, es apropiado hacerlo por gravedad, usando un embudo de gravitación de vástago corto y papel de filtro de pliegues (Figura 4.1), con el fin de acelerar el proceso. El vástago corto tiene como objetivo evitar la cristalización del producto antes de que la disolución pase al vaso de precipitado o al matraz Erlenmeyer en que se recibe y el filtro de pliegues, al ofrecer mayor superficie de contacto, permite un paso más rápido de la disolución caliente.

Figura 4.1
Preparación de un filtro de pliegues y montaje para la filtración en caliente



En la etapa siguiente, la disolución caliente que se ha recogido en el vaso o en el matraz, se deja enfriar lentamente y sin agitación, hasta temperatura ambiente y luego, cuando corresponda, en un baño de hielo, para obtener cristales apropiados y reducir al mínimo la pérdida de producto por solubilidad.

Si se enfría rápidamente la disolución, o si se agita, se favorece la formación de muchos núcleos de cristalización, lo que se traduce en cristales muy pequeños, que son difíciles de filtrar y, al ofrecer mayor superficie, presentan mayor probabilidad de contaminación. Además, al cristalizar bruscamente, hay mayor riesgo de que queden ocluidas aguas madres, que luego no pueden eliminarse.

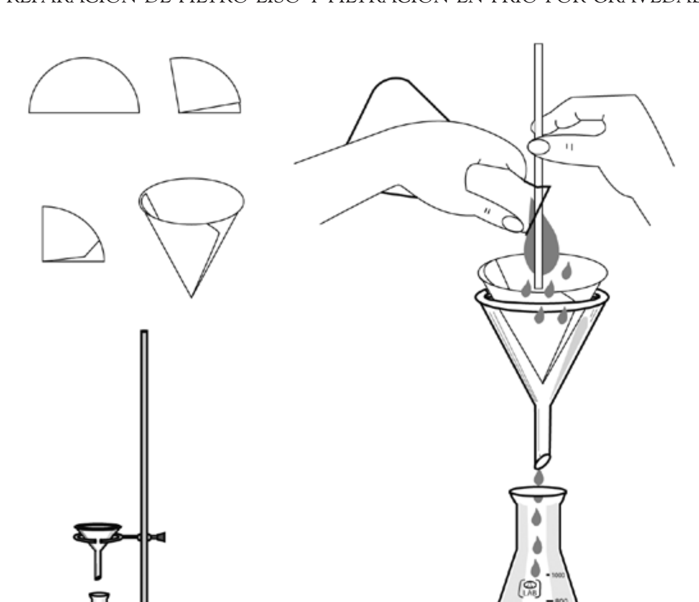
En resumen, las precauciones mencionadas permiten favorecer el crecimiento por sobre la nucleación, de modo que el enfriamiento lento y gradual conduzca a la obtención de cristales bien formados y sin disolvente ocluido.

Algunas veces, a pesar de enfriar, no aparecen cristales. En tal caso, como primera opción, se raspan las paredes del vaso con una bagueta. Si aún no aparecen cristales, se puede proceder a "sembrar", es decir, se añade un pequeño cristal del producto puro, que actuará como núcleo de cristalización. Por último, se puede eliminar una pequeña cantidad de disolvente, por evaporación, para aumentar la concentración.

Para realizar la quinta etapa, es decir, la filtración en frío, se puede utilizar nuevamente un embudo de gravitación, pero ahora con filtro liso (Figura 4.2), o bien, trabajar a vacío, presión reducida. De este modo, se retira la mayor parte del disolvente, facilitando la etapa posterior de secado.

FIGURA 4.2

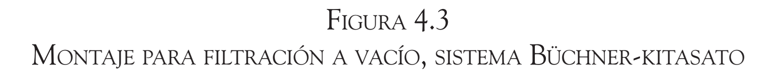
PREPARACIÓN DE FILTRO LISO Y FILTRACIÓN EN FRÍO POR GRAVEDAD

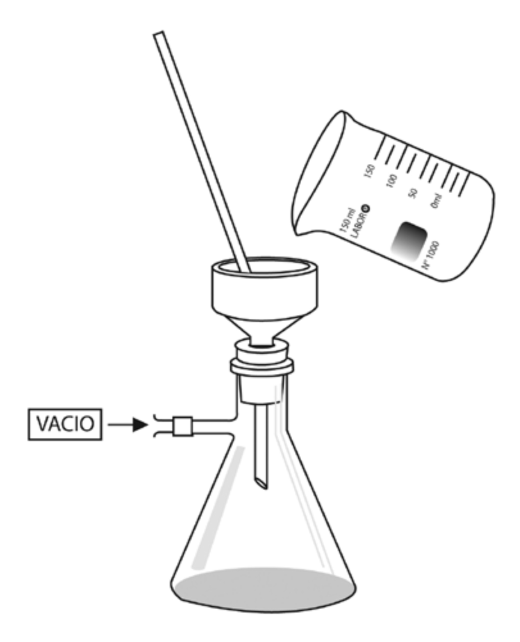


Para la filtración a vacío se debe utilizar embudo Büchner con Kitasato (Figura 4.3), que se conecta a una trampa y esta, a su vez, a la trompa de agua, que permitirá succionar el líquido. La trampa evita que, ante un cambio de presión, se inunde el kitasato, contaminando o destruyendo el producto.

Cuando se utiliza un disolvente volátil, habrá que filtrar por gravedad, usando filtro liso, para evitar la evaporación del disolvente.

Nótese que si en esta etapa se evapora el disolvente, las impurezas poco volátiles quedarían sobre el producto.


FIGURA 4.3
MONTAJE PARA FILTRACIÓN A VACÍO, SISTEMA BÜCHNER-KITASATO



El lavado se realiza, generalmente, con el mismo disolvente que se utilizó para recristalizar, o bien, con otro en el que el producto sea muy insoluble. En todo caso, se lava varias veces con pequeñas porciones del disolvente frío, para evitar pérdida de producto por solubilidad.

Posteriormente, se coloca el papel de filtro con los cristales sobre un vidrio de reloj y se procede al secado. Para ello, hay que considerar las propiedades del disolvente que se debe evaporar: si su temperatura de ebullición es menor que la de fusión de los cristales y si estos no descomponen al calentar, se introduce el vidrio de reloj en la estufa del laboratorio, a temperatura apropiada para evaporar todo el disolvente.

En caso contrario, se coloca el vidrio de reloj en una desecadora, que es un recipiente de vidrio con tapa, que en su interior contiene un agente desecante. Para acelerar el secado, existen desecadoras que, además, tienen una llave que permite hacer vacío.

Agentes desecantes

Los desecantes son compuestos químicos que permiten la eliminación del disolvente que humedece los cristales obtenidos. Estos se escogen de acuerdo con las sustancias que se desea secar, pudiendo ser ácidas, neutras o básicas.

En general, deben cumplir los siguientes requisitos:

- No reaccionar con la sustancia que se va a secar.
- Tener una gran eficacia (o poder desecante), es decir, debe eliminar el disolvente completamente, o casi completamente.
- Tener una gran capacidad de secado, es decir, debe eliminar una gran cantidad de disolvente por unidad de masa de desecante.
- Actuar rápidamente.
- Ser fácilmente separable del producto, una vez seco.

A continuación, se mencionan las sustancias utilizadas frecuentemente con este objetivo y sus principales características.

Desecantes utilizados en desecadores:

- **P_2O_5** (óxido de fósforo o pentóxido de fósforo (V)): desecante más eficaz que, a pesar de ser el más costoso, se utiliza habitualmente para eliminar el agua de muestras, formando ácido fosfórico.
- **NaOH o KOH** (hidróxido de sodio o de potasio): más eficaces que el cloruro de calcio ($CaCl_2$), económicos y rápidos. Buenos desecantes de sustancias líquidas básicas como las aminas. Se utilizan en desecadores, para eliminar restos de ácidos.
- **SiO_2** (sílica gel): actúa superficialmente, por adsorción. Eficaz y relativamente económico, considerando que puede regenerarse por calentamiento. Esta sustancia suele contener una sal de cobalto (de color azul en su forma anhidra y rosa cuando está hidratada), pudiéndose observar su estado de hidratación.
- **Parafina**: posee afinidad y capacidad de adsorción de disolventes apolares (hexano, benceno, etcétera.).
- **H_2SO_4** (ácido sulfúrico): eficaz, rápido y económico.

Desecantes utilizados en disoluciones:

- **Na_2SO_4** (sulfato de sodio anhidro): posee gran capacidad deshidratante, formando su sal heptahidratada, económico y de acción lenta. A

temperatura mayor de 30 °C, la sal hidratada se rompe y su capacidad se reduce a la mitad. Se utiliza para secar disoluciones de sustancias orgánicas. La sal formada decanta y, debido a que tiende a aglomerarse en el fondo del recipiente cuando existe un exceso de agua, se puede determinar visualmente la cantidad que se debe añadir.

- **$CaCl_2$** (cloruro de calcio anhidro): no es muy eficaz y es lento en su acción, aunque es un desecante económico. Reacciona con compuestos, tales como fenoles y alcoholes, propiedad que se utiliza para eliminar trazas de alcohol en un disolvente. Además, puede reaccionar con sustancias que poseen carbonilos en sus estructuras químicas. El $CaCl_2$ contenido en un tubo de vidrio, denominado tubo de $CaCl_2$, se usa para evitar la entrada de humedad del ambiente y mantener la atmósfera anhidra durante el transcurso de una reacción química.
- **$MgSO_4$** (sulfato de magnesio anhidro): económico, de acción más rápida que sulfato de sodio anhidro y gran capacidad desecante. Se utiliza de manera similar al Na_2SO_4 anhidro, aunque el de magnesio actúa como un ácido de Lewis.
- **BaO u CaO** (óxido de bario u óxido de calcio): son eficientes, aunque lentos en su acción. Ambas sustancias reaccionan con agua, para formar los correspondientes hidróxidos.
- **CaH_2** (hidruro de calcio): desecante muy eficaz en el caso de disolventes o aminas alifáticas. Reacciona con agua, formando H_2 (dihidrógeno gaseoso) e $Ca(OH)_2$ (hidróxido de calcio). No se utiliza con compuestos halogenados o aquellos que posean grupos reactivos, como los aldehídos.
- **$CaSO_4$** (sulfato de calcio anhidro o anhidrita): su acción es rápida, aunque posee baja capacidad deshidratante, pudiéndose regenerar por calentamiento.
- **$Mg(ClO_4)_2$** (perclorato de magnesio anhidro o anhidrona): muy costoso y se aplica principalmente en el área de química inorgánica.
- **K_2CO_3** (carbonato de potasio anhidro): económico, eficaz y de alta capacidad desecante. Debido a su característica básica, no debe utilizarse para secar sustancias ácidas.
- **$LiAlH_4$** (hidruro de litio y aluminio): debe usarse para el secado de disolventes inertes, debido a que reacciona con una gran variedad de grupos funcionales orgánicos. Reacciona con agua, para formar H_2, LiOH e $Al(OH)_3$.
- **Na** (sodio metálico): debe utilizarse solo con disolventes inertes, debido a que reacciona con agua, para dar H_2 e NaOH; explota en contacto con

disolventes halogenados. Se emplea con benzofenona como indicador, ya que produce disoluciones azuladas, que indican la ausencia de agua y dioxígeno.

- **Tamices moleculares:** Los tamices moleculares son componentes sintéticos, formados por aluminio y silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, que reproducen la estructura cristalina de las ceolitas naturales, conteniendo poros de medida precisa y uniforme, que se utilizan como absorbentes de gases y líquidos. En función del diámetro de los poros presentes en su composición, diversas moléculas pueden ser adsorbidas rápida o lentamente, o no ser absorbidas en absoluto.
  Esta selectividad se basa en la dimensión de las moléculas que, sumada a la preferencia por las moléculas polares o polarizables, confiere a los tamices moleculares un elevado nivel de acción.

Porosidad (Å)	Tipo	Sustancias absorbidas	Aplicación
3	3A	Helio, neón, N_2 y H_2O.	Secado de hidrocarburos no saturados y gases del craqueo.
4	4A	Argón, kriptón, xenón, NH_3, CO, CO_2 y alcanos de cadena corta.	Secado estático de los gases y líquidos en sistemas cerrados. Intercambio iónico.
5	AW500	Alcanos de cadena larga de C3-C14.	Eliminación de contaminantes ácidos de los gases.
8	10X	Hidrocarburos ramificados y aromáticos.	Secado de gases.
10	13X	Di-*n*-butilamina	Desecado de gases. Purificación del aire en CO, H_2S, H_2O. Mercaptan.

Los tamices moleculares son muy eficaces y de gran capacidad desecante, aunque relativamente lentos y más costosos que otros desecantes.

Estos se regeneran, una vez que se encuentran saturados, para recuperar su actividad, lo cual se logra sometiéndolos simultáneamente a calentamiento y al paso de un flujo gaseoso de dinitrógeno.

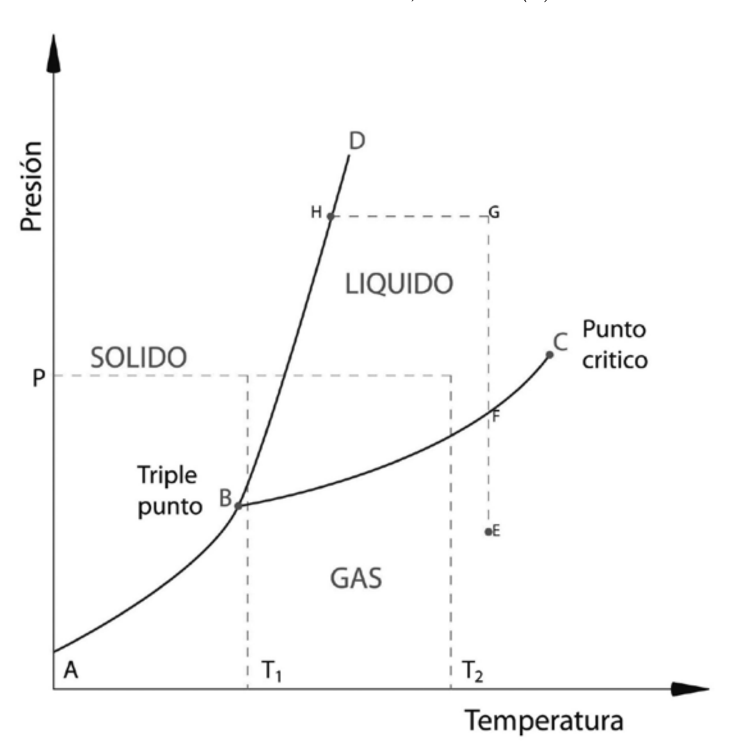
Sublimación

Normalmente, cuando se calienta un sólido, este alcanza una temperatura a la cual pasa al estado líquido (temperatura de fusión). Si se sigue calentando, el líquido alcanza una temperatura a la cual pasa al estado vapor (temperatura de ebullición).

En estas dos temperaturas, tiene particular importancia la presión de vapor de las diferentes fases: en la temperatura de fusión, la presión de vapor de la fase sólida es igual a la presión de vapor de la fase líquida. En la temperatura de ebullición, la presión de vapor de la fase líquida es igual a la presión de trabajo existente en el sistema. Generalmente, para sistemas abiertos, esa presión de trabajo es la presión atmosférica.

En la Figura 4.4 se muestra un diagrama que representa las fases presentes para cualquier combinación de presión y temperatura: el punto donde coexisten, en equilibrio, las tres fases, se denomina punto triple (B).

FIGURA 4.4
DIAGRAMA DE FASES DE COMPUESTOS PUROS, PRESIÓN (P) VS TEMPERATURA (T)



Si la presión de trabajo es menor que la del punto triple (P), cuando se caliente un sólido a esa presión, a partir de cierta temperatura solo se observará la fase vapor, no se formará la fase líquida intermedia, por lo que se dice que el sólido ha sublimado.

Si la presión de trabajo es menor que la del punto triple y la temperatura mayor que la del trazo A-B, el sólido sublimará, es decir, se producirá la conversión del sólido en vapor.

Si el vapor producido se "captura" sobre una superficie refrigerada a una temperatura menor que la del trazo A-B, se depositará el sólido a partir del vapor, sin formación de la fase líquida intermedia.

Este fenómeno resulta muy útil para la purificación de sólidos. Sin embargo, son muy pocos los sólidos que subliman a presión atmosférica. Es decir, la mayoría de los compuestos sólidos tienen una presión en el punto triple, que es menor que la atmosférica.

Esta técnica puede usarse en pequeña o gran escala, aunque su utilización se justifica, principalmente, para purificar microcantidades, ya que prácticamente no existe la posibilidad de pérdida de producto.

Así, es posible purificar un sólido por sublimación, si se emplea alguno de los métodos que se indica a continuación.

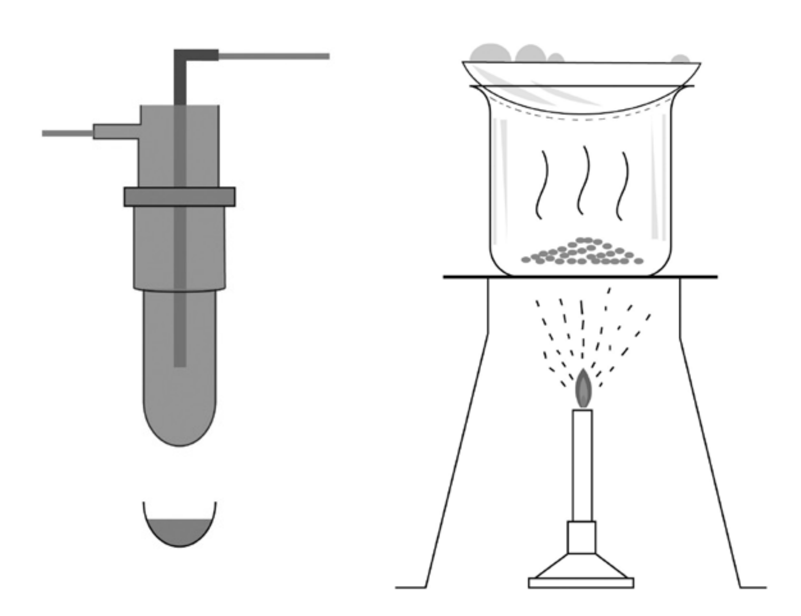
Para sólidos cuya presión de vapor es alta a presión atmosférica, bastará calentar y recoger el vapor producido sobre una superficie fría, con lo que se depositarán solo los cristales del producto puro que sublimó, quedando como residuo las impurezas o viceversa.

Para sólidos cuya presión en el punto triple es menor que la atmosférica (no subliman, sino que funden y luego entran en ebullición), se deberá trabajar a presión reducida o a vacío. Es decir, se debe realizar la operación a una presión de trabajo menor que la del punto triple, con lo que se consigue que el sólido sublime, sin fundir.

Independientemente de las condiciones de presión, cuando un sólido se descompone al ser calentado al aire (reacciona con el dioxígeno), se trabaja además, bajo atmósfera inerte. Esto consiste en hacer circular por el sistema un gas inerte (que no reacciona) como dinitrógeno o argón, de manera de evitar la presencia de dioxígeno y, con ello, la descomposición del producto.

Los aparatos usados para sublimar, se adaptan a las condiciones de trabajo y al tamaño de la muestra. En la Figura 4.5, se muestran algunos ejemplos.

FIGURA 4.5
DIFERENTES MONTAJES PARA SUBLIMACIÓN



Pureza de un sólido

Se define como temperatura de fusión la temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fase sólidas y líquida, a una presión determinada. Cuando la presión es 760 mmHg, a esta temperatura se la denomina punto de fusión normal.

Para verificar la pureza de un sólido, se emplea como criterio el intervalo de fusión: un sólido puro funde a una temperatura prácticamente constante o, como máximo, en un intervalo de 1-2 °C, mientras que un sólido impuro presenta un intervalo más amplio y con una temperatura límite superior que es menor que la temperatura de fusión del compuesto puro.

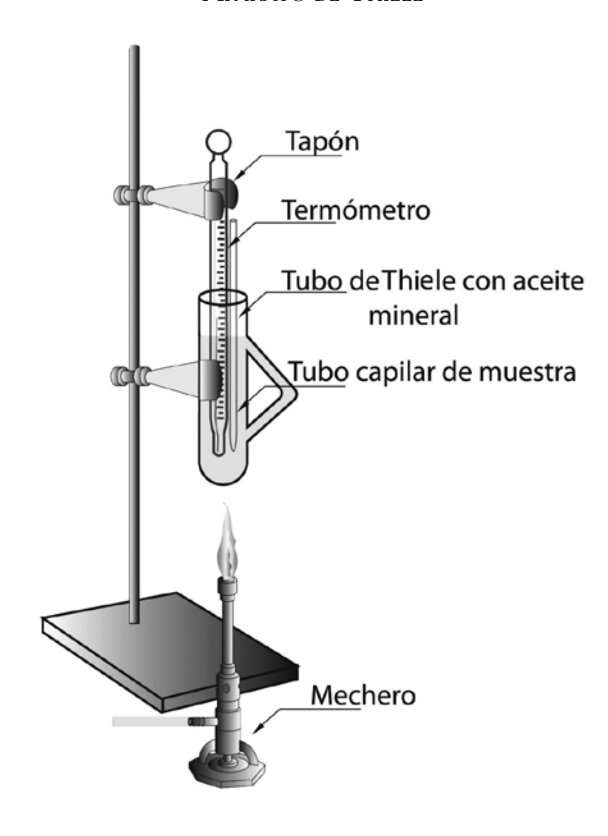
Experimentalmente, se procede como sigue: en un capilar de paredes delgadas, se introduce una pequeña cantidad (no más de 2 mm de altura) del sólido seco y finamente pulverizado (si es necesario, se tritura en un mortero, o sobre un trozo de papel de filtro, presionando con una espátula). Para comprimir el sólido dentro del capilar, este se golpea suavemente, en forma vertical, sobre el mesón, o se deja caer a través de una cánula de vidrio.

Para determinar el intervalo de fusión, se puede utilizar el aparato de Thiele (Figura 4.6) o el sistema de calentamiento eléctrico.

Cuando se va a utilizar el aparato de Thiele, el capilar con el sólido se amarra al termómetro, de tal modo que el sólido quede junto al bulbo. A su vez, el bulbo del termómetro debe quedar a la altura superior del codo del tubo de Thiele, que contiene el líquido adecuado para el baño.

Una vez montado el sistema, se procede a calentar bajo el extremo exterior del codo, usando un mechero Bunsen, sin chimenea, para asegurar un aumento gradual y uniforme de la temperatura. Así, el calor se transfiere por corriente de convección del líquido del baño.

FIGURA 4.6
APARATO DE THIELE



Se realizan dos lecturas de temperatura: la primera, cuando se aprecia que el sólido comienza a moverse dentro del capilar y, la segunda, cuando todo el sólido ha fundido. De este modo, se obtiene el intervalo de fusión del sólido.

En el aparato eléctrico, también se utiliza un líquido adecuado para el baño, cuya temperatura se homogeniza a través de un agitador mecánico. En este aparato se pueden poner, simultáneamente, tres capilares en los orificios dispuestos para ello. Además, este instrumento tiene una lupa frente a los capilares, que permite visualizar mejor el sólido y una fuente de luz, que ilumina directamente los capilares. El calentamiento se produce a través de una resistencia eléctrica, que se maneja de forma que el aumento de la temperatura sea gradual y uniforme.

La determinación del intervalo de fusión se realiza leyendo las temperaturas del mismo modo que en el aparato de Thiele. En la actualidad, se dispone de aparatos eléctricos de lectura digital (Figura 4.7).

FIGURA 4.7
APARATO ELÉCTRICO UTILIZADO EN LA DETERMINACIÓN
DEL PUNTO DE FUSIÓN



Parte experimental

Purificación de acetanilida por recristalización

Sobre un vidrio de reloj, se pesa alrededor de 1,5 g del sólido impuro y luego se pone en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

Con una probeta, se añaden 30 mL de agua destilada y se calienta hasta ebullición, asegurándose de disolver todo el sólido, sin olvidar añadir piedras de ebullición (si es necesario, se agrega más agua, en porciones de 10 mL).

Si la disolución es coloreada, se retira del fuego y se añade una punta de espátula de carbón activado y luego se mantiene con calentamiento suave, durante unos minutos.

Se filtra en caliente, a través de un filtro de pliegues (véase Figura 4.1), sobre un embudo de gravitación de vástago corto, cuidando que el sólido no cristalice antes de pasar al recipiente en que se recoge el filtrado.

Se deja cristalizar la disolución en reposo, hasta que alcance la temperatura ambiente (mientras espera, se pesa un vidrio de reloj con papel filtro, que utilizará en la filtración a vacío).

Se enfría en un baño de hielo y luego se filtra con succión, utilizando un embudo Büchner con kitasato, conectado a la trampa de agua.

Nota: Su profesor le mostrará un equipo en funcionamiento utilizando, además, la conexión a la trampa de agua, para que conozca la forma correcta de montar el aparataje para filtración a vacío, aunque en este caso no es imprescindible su uso.

Se lavan los cristales con pequeñas porciones de agua destilada fría y luego se elimina la máxima cantidad de disolvente, por succión.

Se coloca el papel de filtro con los cristales sobre el vidrio de reloj y se lleva a la estufa.

Cuando los cristales están secos, se pesan con el vidrio y el papel de filtro, cuya masa se había determinado previamente. Así, se puede obtener la masa del producto puro obtenida.

Medición del punto de fusión de acetanilida

Mientras se espera la aparición de cristales en el procedimiento anterior, se determina el intervalo de fusión de la muestra impura, empleando el aparato de Thiele (véase Figura 4.6) o el de calentamiento eléctrico.

Cuando se tienen los cristales puros y secos, se mide su intervalo de fusión, empleando cualquiera de los dos aparatos anteriores.

La comparación de los rangos de fusión obtenidos para el producto puro y el impuro, con un mismo instrumento, en iguales condiciones, permite comprobar si se ha logrado el objetivo de purificar la acetanilida.

Para realizar estas mediciones, siga cuidadosamente las instrucciones señaladas en el texto y las que dará el profesor.

Purificación de sólidos por sublimación

Se efectúa una demostración usando dos o tres montajes distintos, ya que esta técnica es muy sencilla y basta observar cómo se realiza, para comprender su utilidad y el modo de operar.

Ejercicios

1. En la tabla dada a continuación, se presenta las solubilidades de ácido mnitrobenzoico en agua, a distintas temperaturas:

Solubilidad (g en 100 mL de H_2O)		
$0{,}4^{25°}$	$4{,}8^{80°}$	$11{,}0^{100°}$

   a) ¿Qué cantidad de agua se necesita para disolver 30 g del ácido, a 100 °C?
   b) ¿Qué cantidad de agua se necesita para disolver 30 g del ácido, a 80 °C?
   c) ¿Qué cantidad de ácido permanecería disuelta al enfriar a 25 °C, en cada uno de los casos anteriores?
   d) ¿Qué cantidad del producto cristalizado se obtendría, en cada caso, si se enfría hasta 25 °C?
   e) Si la solubilidad de un producto fuera semejante en etanol y en n-heptanol, ¿cuál de los dos disolventes usaría para recristalizar? Justifique.
   f) Si en una recristalización ha usado éter de petróleo como disolvente (punto de ebullición: 30-60 °C), ¿cómo realizaría la filtración en frío?

2. Se conoce que el punto triple del agua se produce a una presión menor que la atmosférica. ¿Qué puede deducir a partir de esta propiedad?

3. Una muestra de 4,50 g de una sal se disuelve en 10,70 g de agua para dar una disolución saturada a 25 °C. ¿Cuál es la solubilidad (en g de sal/100 g de H_2O) de la sal?

4 Considere los siguientes datos de solubilidad de KNO_3 dados en la siguiente tabla:

T (°C)	Solubilidad (g en 100 g de H_2O)
75	155
25	38

a) ¿Cuál es la masa de la sal que se disolverá al enfriar 150 g de disolución saturada desde 75 °C hasta 25 °C?
b) ¿Cuál es la masa de la sal que cristalizará al enfriar 150 g de disolución saturada desde 75 °C hasta 25 °C?

5. Seleccione el agente desecante adecuado, si se desea secar cada una de las siguientes sustancias:
a) Dietilamina ($(CH_3CH_2)_2NH$).
b) Tolueno (C_7H_8).
c) Tetrahidrofurano (THF, C_4H_8O).
d) Diclorometano (CH_2Cl_2).

Capítulo 5

Líquidos: purificación y separación

LÍQUIDOS: PURIFICACIÓN Y SEPARACIÓN

Objetivos

Conocer y aplicar:

- Los conceptos de evaporación y condensación.
- Las técnicas de destilación simple y destilación fraccionada.
- El comportamiento de mezclas líquidas ideales y no ideales.
- La destilación aceotrópica.
- La medición de densidad, como método para determinar concentraciones.
- El sistema de calentamiento a reflujo.

Densidad

La densidad absoluta de un cuerpo es la masa que tiene la unidad de volumen de ese cuerpo, a una temperatura determinada. Es decir, para conocer la densidad absoluta de un cuerpo, se debe determinar la masa de la unidad de volumen, lo que se expresa, generalmente, en g/cm^3, g/mL o kg/L. Por ejemplo, que el etanol tenga una densidad de 0,785 g/cm^3, significa que 1 cm^3 de etanol tiene una masa de 0,785 g, o bien, que una masa de 0,785 g de etanol ocupa un volumen de 1 cm^3.

Generalmente, es difícil determinar la masa de un volumen dado, por lo que se mide la densidad relativa. La densidad relativa de un cuerpo es la relación entre la masa de un volumen dado de ese cuerpo a una temperatura T y la masa del mismo volumen de agua, a igual temperatura, T.

Los instrumentos más comunes para la determinación de densidad relativa son el picnómetro y el areómetro o densímetro.

El picnómetro es útil para líquidos poco volátiles y para sólidos finamente divididos. Consiste en un recipiente de vidrio que, en la tapa, tiene un capilar que permite llenarlo siempre con el mismo volumen exacto.

En términos generales, la técnica consiste en pesar un volumen de muestra en el picnómetro y comparar su masa con la de igual volumen de agua a la misma temperatura. Es decir, para muestras líquidas:

$$\mathbf{d}_{\text{muestra}} = \frac{\textit{masa de muestra}}{\textit{volumen de muestra (VM).}}$$

$$\mathbf{d}_{\text{agua}} = \frac{\textit{masa de agua}}{\textit{volumen de agua (VA).}}$$

$$\text{Si } V_M = V_A \text{ entonces} \quad \mathbf{d}_{\text{muestra}} = \frac{\textit{masa de muestra}}{\textit{masa de agua.}} \cdot \text{d agua}$$

La densidad del agua se conoce a cualquier temperatura y está tabulada (Handbook). Así, si se pesa el mismo volumen de agua que de la muestra, es posible calcular la densidad de la muestra, en base a la relación anterior.

Los areómetros o densímetros (Figura 5.1) permiten hacer medidas de densidad algo menos precisas, pero mucho más rápidas. Consisten en cilindros de vidrio hueco que, en su parte inferior, contienen un lastre (municiones, perdigones o mercurio) y, en su parte superior, están unidos a un tubo, que contiene una escala graduada.

FIGURA 5.1
AREÓMETRO O DENSÍMETRO

Para establecer las graduaciones del areómetro, el fabricante utiliza disoluciones patrón, de densidad conocida, en las que el areómetro flotará cuando el empuje del líquido iguale su peso. De esta manera, se marca en el tubo la altura a la que flota el densímetro, para cada disolución de densidad conocida, construyéndose la escala.

Como la densidad varía con la temperatura, habrá luego que trabajar a la misma temperatura que indique el fabricante.

Para medir, basta encontrar el areómetro adecuado, es decir, aquel que al ser sumergido en la muestra problema, flote a una altura que sea posible leer en la escala.

Para facilitar esta operación, hay que considerar que la sensibilidad del densímetro dependerá del diámetro del tubo graduado. Por lo tanto, para una primera aproximación, se utiliza uno de amplia escala, de manera de estimar en qué intervalo se encuentra la densidad que se está determinando. Posteriormente, se afina la medida con el densímetro más sensible, cuya escala incluya ese valor.

La densidad de una disolución varía según el tipo y la concentración de soluto: si se disuelve en un disolvente un soluto menos denso que el disolvente, la densidad de la disolución será menor que la del disolvente puro a igual temperatura y, si se disuelve un soluto más denso, la densidad de la disolución será mayor que la del disolvente puro, a la misma temperatura.

Destilación

La destilación es un proceso de vaporización de un líquido y posterior condensación del respectivo vapor, el cual se recoge en un balón colector. De esta forma, se pueden separar o purificar mezclas de líquidos que presentan diferentes temperaturas de ebullición.

Hay que tener presente que la temperatura de ebullición es aquella en que la presión de vapor de un líquido iguala la presión de trabajo o externa. Cuando esa presión es la atmosférica, de 760 mmHg, esta temperatura se denomina punto de ebullición normal, que es una constante física que se puede encontrar tabulada en manuales de laboratorio o Handbook.

Al igual que el punto de fusión de los sólidos, el punto de ebullición de los líquidos es una propiedad que permitiría la identificación de sustancias. Sin embargo, el punto de ebullición no es tan útil en este sentido, debido a que su dependencia de la presión externa es mucho más significativa.

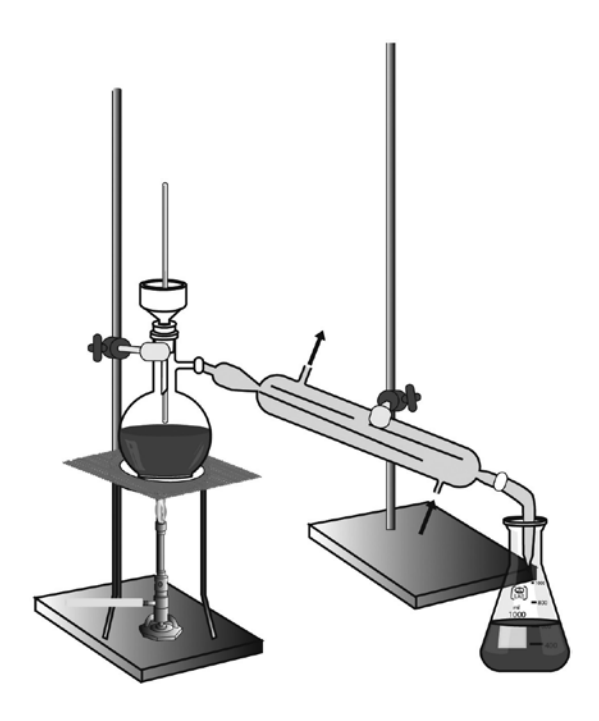
Destilación simple

La destilación simple involucra solo una condensación del vapor resultante del calentamiento, consistiendo un método eficiente cuando las temperaturas de ebullición de las especies a separar difieren entre sí en, por lo menos, 80-100 °C.

En la Figura 5.2, se muestra un esquema del sistema usado para destilación simple: la muestra líquida a separar, o purificar, se coloca en un balón de destilación y se calienta a ebullición. El vapor producido sale del balón hacia el cabezal, que permite la conexión con un termómetro y con un refrigerante.

Para lograr la condensación del vapor, se utiliza un refrigerante de Liebig. A través de él, se mantiene circulando agua en contra corriente (en sentido contrario al del vapor, tal como indican las flechas en la figura). Así, el agua que circula por el refrigerante enfría el vapor, haciéndolo condensar y caer a un recipiente colector, a través del codo de destilación.

FIGURA 5.2
MONTAJE PARA DESTILACIÓN SIMPLE



El orificio del codo de destilación permite igualar la presión del sistema a la presión externa. También se utiliza como conexión a una bomba de vacío, cuando se trabaja a presión reducida.

El termómetro que se usa puede tener una unión esmerilada, que permite insertarlo directamente en el cabezal, o bien, se emplea un termómetro corriente, dentro de un portatermómetro con glicerina.

En ambos casos, es fundamental que el bulbo del termómetro quede justo a la altura de la salida hacia el refrigerante, de manera que la temperatura que indique sea realmente la de los vapores que se recogerán en el colector, una vez condensados, es decir, la temperatura de ebullición del líquido recogido o destilado.

Nota: cuando se utiliza glicerina como baño, no debe desecharse después de su uso. Se guarda en el recipiente destinado para ello, con el fin de re-utilizarla.

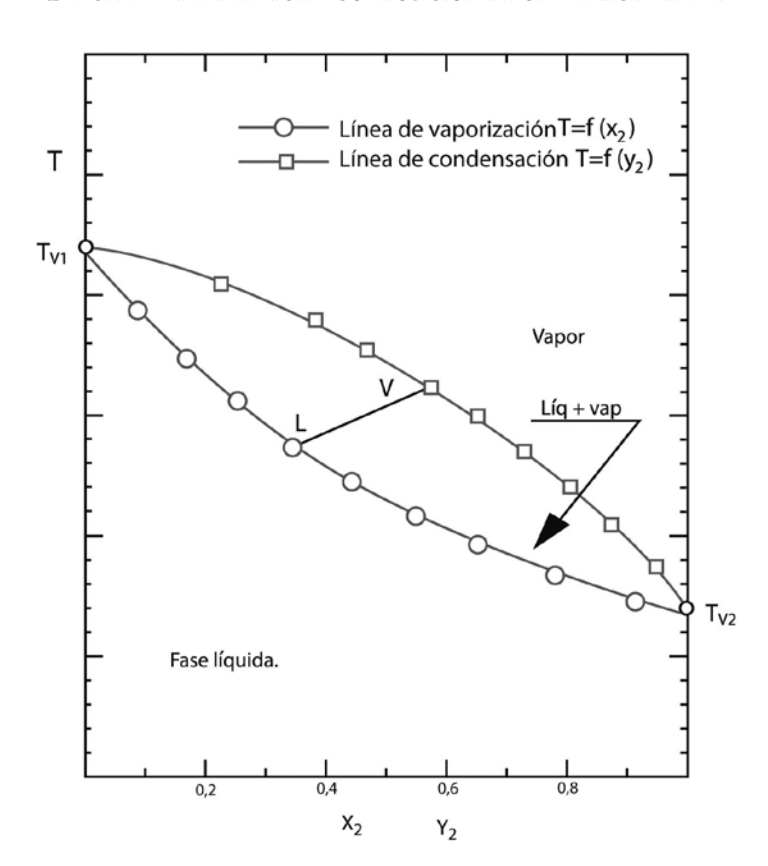
Obviamente, todos los componentes del aparato de destilación deben estar perfectamente unidos entre sí, para evitar pérdida de producto. Para ello, las distintas piezas tienen uniones esmeriladas que las hacen encajar perfectamente. Para que no se peguen al calentarlas, hay que lubricarlas con un poco de grasa o silicona.

Todo el sistema se monta a través de pinzas, sobre dos soportes universales.

Disoluciones o mezclas ideales

El comportamiento de una mezcla de dos líquidos miscibles se puede representar en diagramas de fase vapor-líquido, como el del ejemplo que se muestra en el diagrama de la Figura 5.3.

FIGURA 5.3
DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN DE UNA MEZCLA IDEAL



En estos diagramas:

Las temperaturas de ebullición de los componentes A y B son, respectivamente, T_A y T_B.

La curva inferior representa la temperatura de ebullición de las diferentes mezclas entre A y B.

La curva superior representa la composición del vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido respectivo.

El diagrama de fases descrito corresponde a una disolución ideal, cuyo comportamiento se representa mediante la ley de Raoult, que expresa: "para

sistemas ideales, a una temperatura determinada, la presión de vapor total es la sumatoria de las presiones parciales de cada componente de la mezcla":

$$\mathbf{P_t = P_A + P_B = P_A \cdot X_A + P^{\circ}_B \cdot X_B}$$

P_A = presión parcial de A en la disolución o mezcla, a la temperatura T;
P° = presión de vapor del componente puro, a la temperatura T;
X_A = fracción molar de A en la disolución;
X_B = fracción molar de B en la disolución.

$$\text{Donde XA} = \frac{\textit{moles de A}}{\textit{moles totales.}} = \frac{\textit{moles de A}}{\textit{moles de A+moles de B.}}$$

En el ejemplo de la figura 5.3, se puede ver que el vapor en equilibrio con una disolución que contiene 20% de A y 80% de B, tiene una composición que corresponde a 55% de A y 45% de B.

Si ese vapor se condensa y se retira, el líquido contiene mayor cantidad de A que la mezcla en ebullición, pero aún contiene gran cantidad de B. Es decir, si se realiza una destilación simple de esta mezcla, se recogerá un destilado con mayor concentración del componente más volátil, pero se logrará su separación o purificación.

El resultado neto es que durante la destilación simple de dos líquidos cuyas temperaturas de ebullición difieran en menos de 80 °C, no se puede lograr una buena separación de ellos por destilación simple, debido a que la composición del destilado es esencialmente la del vapor existente sobre el líquido en ebullición.

Destilación fraccionada

Para resolver la situación anterior, habría que volver a destilar el líquido recogido, tantas veces como fuera necesario, para llegar a separarlo o purificarlo por completo. Experimentalmente, esto se logra haciendo una destilación fraccionada, para lo cual se utiliza, básicamente, el mismo aparataje que para una destilación simple, pero insertando una columna de fraccionamiento entre el balón de destilación y el cabezal; de esta manera, se producen muchas condensaciones y redestilaciones, antes de que el vapor llegue al refrigerante.

Volviendo al diagrama anterior, se puede ver que si el vapor condensado (L_2) ebulle nuevamente -dentro del mismo sistema-, la composición de su vapor será ahora 80% de A y 20% de B, quedando enriquecido notablemente en A. Si en la columna se sigue repitiendo este proceso el número de veces necesarias, el vapor que llegue al refrigerante será 100% de A, quedando en el balón el componente B, menos volátil.

Cuando se logra este grado de separación, se dice que la columna presentó la eficiencia adecuada.

La columna de fraccionamiento consiste en un tubo con gran superficie interna (relleno), a lo largo de la cual ocurre el intercambio de calor necesario para producir sucesivas evaporaciones y condensaciones, equivalentes a muchas destilaciones simples (Figura 5.4). De este modo, a lo largo de la columna se produce un gradiente de temperatura.

El equivalente a cada destilación simple se denomina plato teórico. El número de platos teóricos que se puede obtener con una determinada columna depende de la superficie interna que presente la columna. La altura del plato teórico no se puede predecir y solo se determina experimentalmente. Sin embargo, se puede señalar, en forma cualitativa, que una columna más larga o con mayor superficie interna, presentará mayor número de platos.

El largo y el relleno de la columna se eligen en base a la muestra que se quiere separar (una columna demasiado larga o con excesivo relleno para una muestra determinada, puede significar un gasto inútil de tiempo y energía). Con una columna adecuada, es posible separar líquidos cuyos puntos de ebullición difieren en apenas 1 °C.

Figura 5.4
Columnas de fraccionamiento

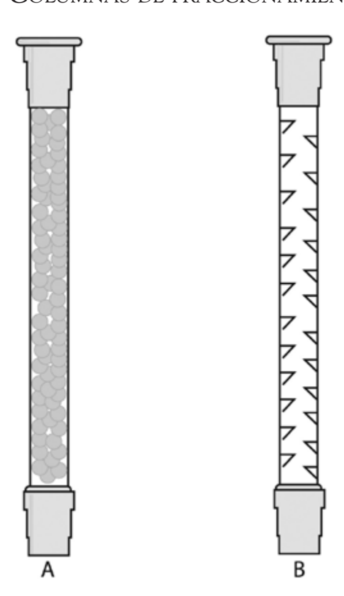
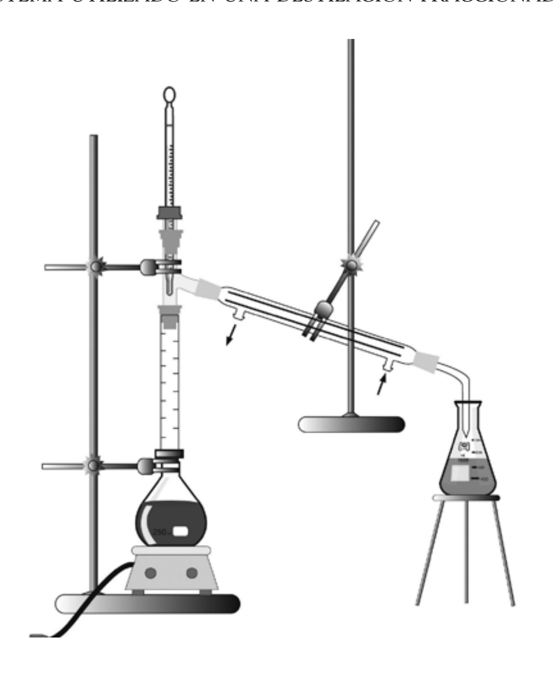


Figura 5.5
Sistema utilizado en una destilación fraccionada



En la Figura 5.3 se representa una curva de destilación característica de una destilación fraccionada efectuada en óptimas condiciones, la cual se ha representado con línea continua).

Experimentalmente, se obtienen curvas con temperaturas variables para el compuesto puro). Por ello, exclusivamente quien realiza la experiencia puede determinar con certeza el punto donde la temperatura tiende a ser constante.

Para lograr una buena separación, es indispensable trabajar con la columna adecuada, que permita obtener una relación de reflujo elevada. Se denomina relación de reflujo al cociente entre el volumen de vapor que condensa y vuelve al balón de destilación y el que se recoge en el balón colector.

Disoluciones o mezclas no ideales

En algunas mezclas de líquidos se producen ciertas asociaciones entre sus componentes y la disolución no cumple con la ley de Raoult (comportamiento no ideal).

Estas mezclas tienen una composición determinada y se comportan como si fueran un componente puro; por lo tanto, ebullen a temperatura constante. Tales mezclas se denominan azeotrópicas y su composición se llama composición del azeótropo.

La temperatura a la que ebullen puede ser menor o mayor que la de los componentes puros (azeótropo de mínima y de máxima, respectivamente).

Por ejemplo, etanol (p.e.: 78,3 °C) y agua (p.e.: 100 °C) forman una mezcla azeotrópicas de punto de ebullición mínimo (95,57% m/m de etanol y 4,43% m/m de agua, que entra en ebullición a 78,2 °C).

Así, por ejemplo, si una mezcla líquida que contiene 200 g de agua y 200 g de etanol, se somete a destilación en óptimas condiciones, se recogerán 209,73 g de agua restante a 100 °C.

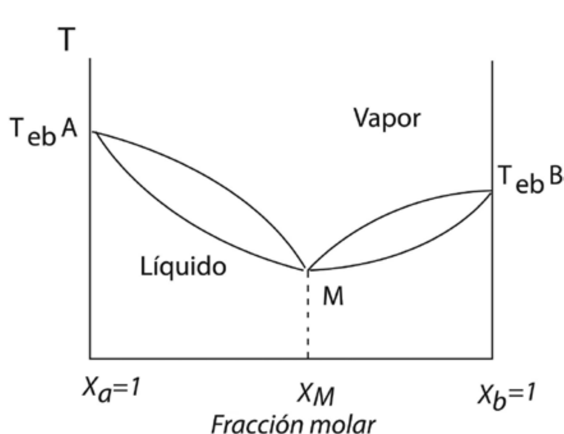
En cambio, ácido fórmico (p.e.: 100,8 °C) y agua (p.e.: 100 °C) forman una mezcla azeotrópica de punto de ebullición máximo (77,5% m/m de ácido fórmico y 22,5% m/m de agua, que entra en ebullición a 107,1 °C).

Las curvas de temperatura-composición de estos sistemas se interpretan como si estuvieran constituidos por dos sistemas separados.

En las figuras 5.6 y 5.7, se presentan ejemplos de diagramas característicos de azeótropo de mínima y de máxima, para dos componentes A y B. La mezcla azeotrópica tiene una composición CM y ebulle a una temperatura TM. Nótese

que, en este tipo de mezclas, en el punto de ebullición, el vapor tiene la misma composición que el líquido.

FIGURA 5.6
DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN DE AZEÓTROPO DE MÍNIMA



Así, la destilación de cualquier mezcla azeotrópica de mínima, de composición comprendida entre A puro y CM, permite recoger el azeótropo como destilado, quedando el "exceso" de A puro como residuo.

Del mismo modo, la destilación de cualquier mezcla de composición comprendida entre B puro y CM, permite recoger el aceótropo como destilado, quedando el "exceso" de B puro como residuo. Es decir, para cualquier composición, el azeótropo de mínima se comporta como si fuera el componente más volátil.

Para azeótropos de máxima, se observa un comportamiento inverso al anterior: para cualquier composición, el azeótropo se comporta como si fuera el componente menos volátil.

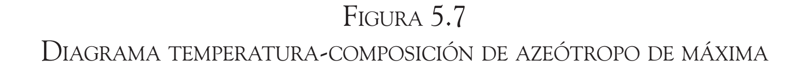
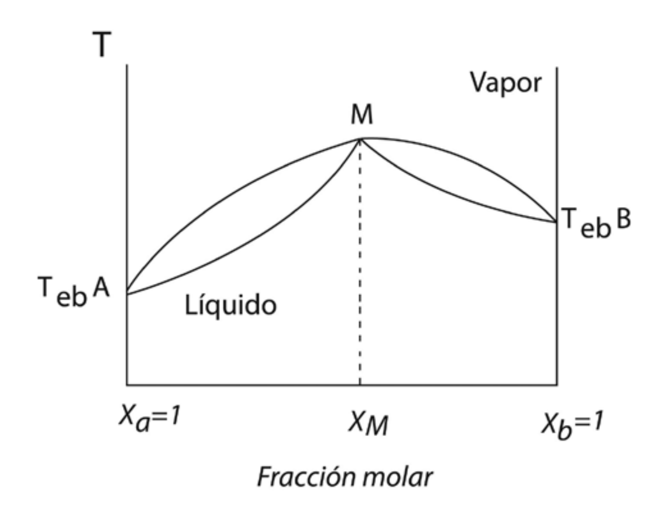


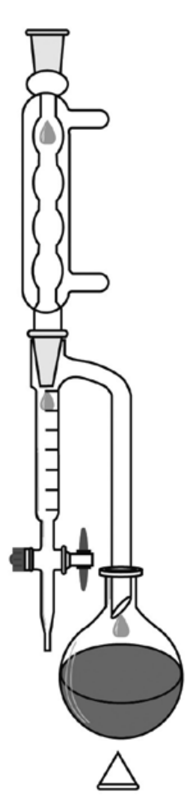
FIGURA 5.7
DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN DE AZEÓTROPO DE MÁXIMA



La única forma de separar los componentes de una mezcla azeotrópica es mediante la adición de un tercer componente, que altere la relación de la presión de vapor del aceótropo ("romper" el azeótropo), de manera de poder destilar posteriormente el componente deseado en forma pura.

Una aplicación importante de las mezclas azeotrópicas es la determinación del contenido de agua en diversas muestras (en especial alimentos). En un balón, se añade a la muestra benceno o tolueno (disolventes que forman azeótropos de mínima con el agua) y se hace refluir, conectando una trampa de Dean-Stark entre el balón y el refrigerante (Figura 5.8). El azeótropo de mínima condensa en el refrigerante y cae a la trampa, donde el agua se separa por diferencia de densidad.

FIGURA 5.8
MONTAJE DEL SISTEMA DEAN-STARK



Destilación a presión reducida

Para destilar líquidos que a presión atmosférica descomponen antes de entrar en ebullición, o que tienen puntos de ebullición muy elevados, por lo que se dificultan las condiciones para alcanzarlos, se utiliza la destilación a vacío o a presión reducida.

Como los líquidos ebullen a la temperatura en que su presión de vapor se iguala a la externa, si se disminuye esta, los líquidos destilarán a temperaturas menores que las normales (presión atmosférica). Así, por destilación simple, o fraccionada, y trabajando a presiones que van desde valores algo menores que la presión atmosférica hasta 10^{-8} mmHg, es posible destilar la mayoría de los compuestos orgánicos que no se destilan a presión normal (atmosférica).

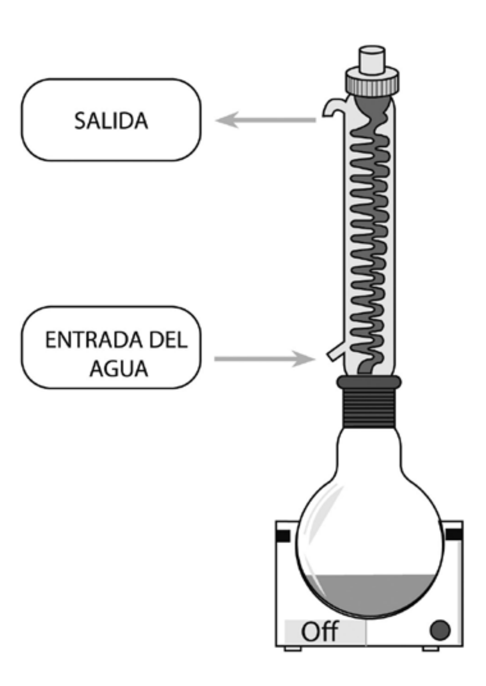
Calentamiento a reflujo

Existe un método de calentamiento que aprovecha la propiedad de los vapores de condensar cuando se ponen en contacto con una superficie fría. Este método se denomina calentamiento a reflujo y es especialmente útil cuando se requiere mantener a ebullición, durante un tiempo prolongado, una mezcla de reacción.

La continua condensación de los vapores que tienden a escapar evita que el balón de reacción se seque. Para ello es fundamental el uso de un refrigerante de gran superficie, es decir, se utiliza uno de bolas o uno de serpentín. La temperatura del sistema la determina la temperatura de ebullición del líquido que se está calentando (Figura 5.9).

Nótese que este no es un proceso de separación ni de purificación, solo es un montaje adecuado para el calentamiento prolongado de mezclas líquidas, basado en los procesos de evaporación y condensación, que se han tratado en este capítulo.

FIGURA 5.9
MONTAJE PARA CALENTAMIENTO A REFLUJO



Aspectos prácticos generales

Además de lo que se ha señalado a lo largo del capítulo, para el éxito de una destilación hay que considerar los siguientes aspectos prácticos:

- El balón de destilación no debe llenarse por sobre los dos tercios de su capacidad.
- El calentamiento durante el proceso de destilación debe ser suave y uniforme. Para ajustar el calentamiento se regula la llama del mechero y/o la distancia entre el balón y el mechero. Jamás se debe intentar regular el calentamiento retirando continuamente el mechero, ya que esta operación, además del peligro de accidente que involucra, produciría fluctuaciones y desajustes en el gradiente de temperatura de la columna de fraccionamiento.

Con este mismo fin, debe evitarse el montaje de aparatos de destilación en lugares donde se produzcan corrientes de aire.

El calentamiento suave asegura, además, la obtención de la relación de reflujo adecuada.

Parte experimental

Determinación del grado alcohólico de vino, mediante destilación simple y medición de densidad

– En un balón de destilación de 250 mL se pone 100 mL de vino, medidos con una probeta.
– Se agrega piedras de ebullición y se monta el aparato de destilación simple. Nota: se debe instalar siempre las mangueras antes de conectar el refrigerante.
– Se verifica que todas las uniones estén bien ajustadas (no olvidar lubricarlas previamente con silicona) y que circule agua por el refrigerante.
– Una vez obtenido el visto bueno del profesor, se enciende el mechero, para comenzar la destilación. Como colector, se utiliza una probeta de 100 mL.
– Se observa constantemente la temperatura a la que se recoge destilado, hasta asegurarse de que ha destilado todo el etanol: cuando la temperatura se estabiliza alrededor de 100 °C, quiere decir que ya destiló todo el alcohol (p. e.: 78 °C) y desde entonces, solo se recoge agua (p. e.: 100 °C).
– Se destilan unos 5 mL más de agua y, en la misma probeta utilizada como colector, se completa con agua destilada hasta 100 mL.

– Se homogeneiza la disolución y se enfría hasta la temperatura de calibración de los areómetros a utilizar. Se mide la densidad con areómetro, siguiendo las indicaciones del profesor.
– Con el valor de densidad obtenido, se interpola en la tabla de densidad versus (vs) grado alcohólico, para obtener el grado alcohólico del vino (en la Tabla 5.1 se muestra, a modo de ejemplo, algunos valores).

TABLA 5.1
DENSIDAD VS GRADO ALCOHÓLICO EN MASA Y EN VOLUMEN POR CIENTO

densidad d15°*	**grado alcohólico (masa por ciento)**	**grado alcohólico (volumen por ciento)**
0,9870	7,77	9,66
0,9865	8,12	10,09
0,9860	8,48	10,52
0,9855	8,84	10,96
0,9850	9,20	11,41
0,9845	9,57	11,86
0,9840	9,94	12,32

* Recordar las reglas en el uso de cifras significativas y el método de interpolación para relaciones lineales.

Nota: es importante destacar que, según los p.e. de agua y etanol, la destilación simple no permite separar o purificar una mezcla de etanol y agua. Sin embargo, el objetivo en este caso no es la purificación o separación del alcohol y del agua, sino la determinación del grado alcohólico del vino, para lo cual sí es útil la destilación simple: según el procedimiento descrito, puede verse que separando el alcohol y el agua del vino, se prepara luego una "disolución pura", que simula el vino.

– Al completar a 100 mL con agua, se lleva al mismo volumen inicial de muestra, por lo que se tiene una disolución en que el alcohol del vino está ahora disuelto solo en agua, lo que hace posible determinar su concentración a través de la medida de densidad.
– Este método permite, a la vez, ilustrar cómo se puede comprobar experimentalmente si una destilación es o no efectiva, con respecto al objetivo de separación o purificación, para lo cual es conveniente construir la curva de destilación.

Separación y determinación de alcohol en un licor comercial, mediante destilación fraccionada

– En un balón de destilación de 250 mL se pone 100 mL de muestra, medidos con una probeta.
– Se agrega piedras de ebullición y se monta el aparato de destilación fraccionada.
– Se verifica que todas las uniones estén bien ajustadas (no olvidar lubricarlas previamente con silicona) y que circule agua por el refrigerante.
– Una vez obtenido el visto bueno del profesor, se enciende el mechero para comenzar la destilación. Como colectores se utilizan tubos de ensayo, que previamente se han graduado hasta 10 mL.
– Se observa constantemente la temperatura a la que se recoge destilado y se anota el de cada fracción. Mientras se está seguro de que destila un solo tipo de líquido (p. e. constante), se tapan y guardan en la gradilla los tubos que contienen cada destilado.
– Cuando deja de destilar alcohol, se cambia de tubo y se sigue calentando hasta asegurarse de que comience a destilar agua.
– Se mide el volumen total de cada alcohol colectado y se calcula la composición de la muestra original.

Nota: uno de los objetivos de esta práctica puede ser comparar el resultado obtenido por los dos métodos de destilación, por lo que, en tal caso, es importante cerciorarse de utilizar la misma muestra para hacer destilación simple y fraccionada.

Determinación del contenido de agua en un alimento

– Se determina el contenido de agua de queso fresco o quesillo, para lo cual este se troza o muele finamente, cuidando de no perder el agua que libere.
– En un balón de destilación de 100 mL, se pesan 15-20 g del producto en balanza granataria y se añade unos 50 mL de tolueno, medidos con una probeta. Se conecta la trampa de Dean-Stark al balón de destilación.
– Se conecta un refrigerante de bolas o serpentín a la trampa. No olvidar conectar previamente las mangueras al refrigerante.
– Bajo el balón, se pone un vaso de precipitado con agua, que servirá de baño para calentar suave y cuidadosamente (añadir piedras de ebullición).
– Cuando se observa que el agua que se recoge en la trampa ya no aumenta, es decir, permanece constante, se suspende el calentamiento y luego de enfriar el sistema, se desmonta con mucho cuidado.

– Se separa la máxima cantidad de tolueno y se mide, en una probeta, la cantidad de agua recogida.
  Nota: esta determinación la realizan solo cuatro grupos que trabajan bajo campana y con supervisión directa del profesor.

Ejercicios

1. ¿Qué temperaturas espera obtener a lo largo del tiempo, cuando destila una mezcla de A (p. e.: 80 °C) y B (p. e.: 100 °C), si:
   a) Hace una destilación simple.
   b) Hace una destilación fraccionada, usando una columna altamente eficiente.
   En cada caso, haga una curva de destilación que represente el comportamiento descrito.

2. ¿Qué debe hacer para destilar a 150 °C un líquido que, a presión atmosférica, entra en ebullición a 300 °C?

3. Haga un diagrama aproximado de temperatura-composición de una mezcla de benceno-tolueno (p. e. benceno 80,1 °C; tolueno 110,6 °C), sabiendo que es un sistema que se comporta idealmente. En base a su diagrama señale:
   a) ¿A qué temperatura entra en ebullición una mezcla 1:1 molar de benceno-tolueno? ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido a esa temperatura?
   b) ¿A qué temperatura comienza a bullir una mezcla 1:3 molar de benceno-tolueno? ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido a esa temperatura?
   c) ¿A qué temperatura comienza a bullir una mezcla 3:1 molar de benceno-tolueno? ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido a esa temperatura?
   d) ¿Cuál es la composición de una mezcla benceno-tolueno, que empieza a destilar a 100 °C?

4. A 25 °C, la presión de vapor de benceno es 94 mmHg y la de tolueno es 29 mmHg. Demuestre mediante cálculos, que una mezcla 3:1 molar de benceno-tolueno no ebulle a presión atmosférica.

Capítulo 6

Purificación y separación por extracción

PURIFICACIÓN Y SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN

Objetivos

Conocer y aplicar:
Los conceptos relacionados con los métodos de extracción.
Las técnicas de extracción simple y múltiple.
La técnica de extracción continua, en aparato Soxhlet.

Extracción

La extracción es una técnica de separación y purificación, que se basa en la diferencia de solubilidad que presenta una sustancia en dos disolventes inmiscibles entre sí.

Generalmente, uno de los disolventes es agua y el otro, un disolvente orgánico poco polar, o inmiscible con agua. En la Tabla 6.1, se detallan algunos de los disolventes más utilizados.

Tabla 6.1
Disolventes utilizados en extracción

Disolvente	p.e. (°C)	densidad (g/mL)
Éter etílico*	35	0,71
Hexano*	69	0,66
Cloroformo	61	1,50
Diclorometano	39	1,33
Tolueno *	111	0,87

*Disolventes inflamables

Los solutos se reparten, según su solubilidad, entre los dos disolventes inmiscibles puestos en contacto, de manera que la razón entre la concentración de soluto en una fase y la concentración en la segunda fase es una constante. Esta se denomina coeficiente de distribución o reparto del soluto, K_r:

$$Kr = \frac{\textit{cantidad de soluto x en el disolvente orgánico}}{\textit{cantidad de soluto x en agua}} = \frac{Co\ (\frac{g}{mL})}{Ca\ (\frac{g}{mL})}$$

Donde Co es la concentración de soluto en la fase orgánica y Ca la concentración de soluto en la fase acuosa. Como estas corresponden a las solubilidades respectivas en fase saturada, el coeficiente dependerá de los factores que afectan la solubilidad, es decir, temperatura, pH, etcétera; por lo tanto, para trabajar con un coeficiente determinado, estos factores deben permanecer constantes.

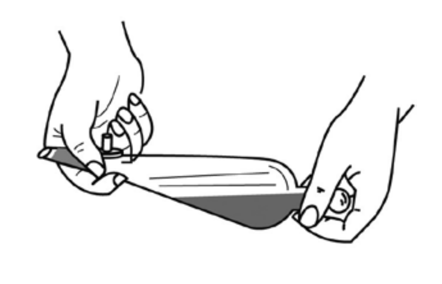
En la elección del disolvente para realizar una extracción se debe considerar, además de Kr, la toxicidad del mismo y la facilidad de ser separado posteriormente del soluto de interés.

Aspectos prácticos

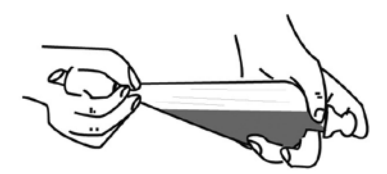
El proceso de extracción se realiza en un embudo de decantación o embudo de separación. Como se ilustra en la Figura 6.1, la tapa y la llave del embudo deben estar bien ajustadas (cuando corresponde, se lubrican con una grasa adecuada, como silicona, antes de su uso).

La mezcla a separar se disuelve en un disolvente adecuado, se coloca en el embudo y se añade el volumen de disolvente con el que se va a realizar la extracción.

FIGURA 6.1
EXTRACCIÓN UTILIZANDO UN EMBUDO DE DECANTACIÓN







El embudo se manipula con ambas manos: con una se sujeta la tapa y con la otra, la llave. Se agita con movimientos circulares y, cada cierto tiempo, se invierte el embudo y se abre la llave, para igualar presiones. Se realiza esta operación durante 2-3 minutos y luego se coloca el embudo en posición normal, en un aro metálico.

Se destapa y se deja en reposo hasta que se aprecie nítidamente la separación de las dos fases. Entonces, se separa la fase inferior a través de la llave y posteriormente la superior.

La posición relativa de ambas fases depende de sus densidades. Si, por ejemplo, una de las fases fuera acuosa, se puede establecer cuál es, añadiendo una pequeña cantidad de agua y observando a qué capa se une o, sencillamente, cuál de ellas aumenta de volumen.

Emulsiones

Ocasionalmente, durante el proceso de extracción, se forman emulsiones (gotas de una fase suspendidas en la otra). Para romperlas, se puede proceder de alguna de las siguientes maneras:

- Girar suavemente el líquido dentro del embudo, en posición normal.
- Agitar vigorosamente la fase emulsionada con una bagueta.
- Centrifugar.
- Saturar la fase acuosa con sal (cloruro de sodio, $NaCl$).

La saturación con sal presenta doble ventaja: además de romper las emulsiones, permite disminuir la solubilidad en agua de la mayoría de los solutos y los disolventes orgánicos, favoreciendo el reparto. Este fenómeno se denomina *efecto salino*.

Extracción simple y múltiple

El número de operaciones necesarias para extraer una muestra determinada dependerá del coeficiente de reparto del soluto a extraer y de los volúmenes relativos de agua y de disolvente orgánico.

Si se considera que:
Co = concentración de soluto en fase orgánica;
Ca = concentración de soluto en fase acuosa;
g = masa inicial de soluto disuelto en la fase desde la que se va a extraer;
x = masa de soluto que pasa a la otra fase (cantidad extraída);
Vo = volumen de fase orgánica;
Va = volumen de fase acuosa,

Para **extraer a la fase** orgánica un soluto que inicialmente se encuentra en la fase acuosa:

$$K_r = \frac{Co}{Ca} = \frac{\frac{x}{Vo}}{\frac{(g-x)}{Va}} = \frac{x}{Vo} \cdot \frac{Va}{(g-x)}$$

Análogamente, para extraer a la fase acuosa un soluto que inicialmente se encuentra en la orgánica:

$$K_r = \frac{Co}{Ca} = \frac{\frac{(g-x)}{Vo}}{\frac{x}{Va}} = \frac{(g-x)}{Vo} \cdot \frac{Va}{x}$$

A través del ejemplo siguiente, se ilustrará cómo proceder para establecer la forma de realizar una extracción de un soluto, cuando se conoce su coeficiente de distribución entre un disolvente orgánico y agua.

Suponiendo que K_r de un soluto entre tolueno y agua es 4,0 y se tienen 40,0 mg del soluto en 50 mL de agua, con 200 mL de tolueno se extraen:

$$40 = \frac{\frac{x}{200}}{\frac{(40,0-x)}{50}} = \frac{x}{200} \cdot \frac{50}{(40,0-x)} = \frac{x}{160-4x}$$

Entonces, x = 37,6 mg de soluto

Es decir, 37,6 mg de soluto pasan a la fase orgánica, quedando en agua solo 2,4 mg (el rendimiento será de 94% y en agua queda únicamente 6% de la cantidad inicial).

Qué ocurre si el volumen de tolueno se fracciona en dos porciones de 100 mL cada una y se extrae, sucesivamente, con ellas:

1ª extracción $$40 = \frac{x}{100} \cdot \frac{50}{(40,0-x)} = \frac{x}{80-2x}$$

Entonces, x = 39,51 mg de soluto

Es decir, 39,51 mg de soluto pasan a la fase orgánica (tolueno) y en agua quedan 0,49 mg (nótese que al extraer una sola vez con un menor volumen de fase orgánica, el rendimiento, lógicamente, es menor).

Si la fase acuosa resultante se extrae luego con la otra porción de 100 mL de tolueno:

2ª extracción $$40 = \frac{x}{100} \cdot \frac{50}{(0,49-x)} = \frac{x}{0,98-2x}$$

Entonces, x = 0,48 mg de soluto

Es decir, otros 0,48 mg de soluto pasa a la fase orgánica. Si se junta las dos porciones, se tendrá que, con los mismos 200 mL de tolueno, al extraer de esta manera, ha pasado (39,51 + 0,48) = 39,99 mg de soluto a los 200 mL de fase orgánica, quedando solo 0,01 mg de soluto en la fase acuosa (en este caso, el rendimiento es de 99,98% y en la fase acuosa queda solo 1,2% de la cantidad inicial).

Es evidente, por lo tanto, que se logra una eficiencia (% de soluto extraído) mucho mayor, realizando varias extracciones sucesivas con pequeñas porciones de disolvente, que una sola con un volumen grande de extractante.

La extracción con una sola porción de disolvente se denomina extracción simple. En cambio, si el volumen se fracciona y se extrae sucesivamente con varias porciones de disolvente (dos, tres o más), el proceso se denomina extracción múltiple.

Cabe destacar, sin embargo, que antes de realizar una extracción múltiple hay que considerar si la ganancia en eficiencia justifica demorar mucho más el proceso y una mayor manipulación de la muestra.

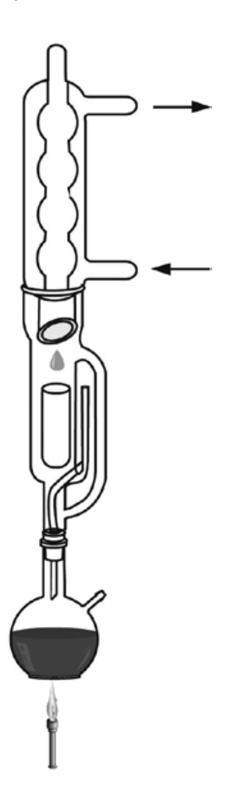
Extracción continua

Frecuentemente, el soluto que se quiere extraer forma emulsiones difíciles de romper, o bien, un soluto orgánico puede ser más soluble en agua que en un disolvente orgánico (el coeficiente de reparto es muy pequeño), por lo que se recurre a la extracción continua.

Por ejemplo, para extraer productos naturales de plantas y tejidos animales que tienen un alto contenido de agua, se hace extracción continua en un aparato Soxhlet (Figura 6.2).

El sólido, seco y finamente dividido, se envuelve en un papel de filtro y se pone dentro del tubo de extracción Soxhlet. El disolvente orgánico se coloca en el balón, donde se calienta, de modo que los vapores ascienden hasta el refrigerante, condensan y caen sobre la muestra, extrayendo el soluto y acumulándose hasta que el nivel alcanza el sifón, volviendo a caer al balón, desde el cual se sigue evaporando disolvente puro, por lo que se concentra en el soluto a extraer.

FIGURA 6.2
MONTAJE DEL APARATO SOXHLET



Esta técnica permite extraer pigmentos de hojas, cafeína de café o aceites de palta, coco, semilla de maravilla, pepas de naranja, etcétera.

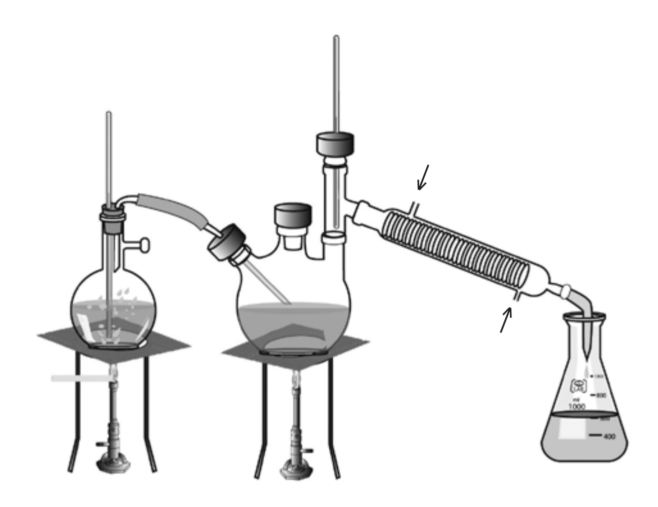
Después de hacer la extracción, el soluto generalmente se separa del disolvente con que se extrajo, por evaporación del mismo. Por lo tanto, es conveniente utilizar disolventes cuyos puntos de ebullición no sean muy elevados, para facilitar esa operación y evitar la posible descomposición del soluto, debido al calentamiento.

Es importante destacar, además, que la técnica de extracción puede ser útil para concentrar: si el volumen de disolvente con que se extrae es menor que el del disolvente en que se encontraba inicialmente el soluto, la disolución obtenida será una disolución concentrada. Esta operación es útil para alcanzar los niveles de detección que se requieren para el análisis de determinadas sustancias.

Extracción, purificación y separación por arrastre de vapor

La destilación por arrastre con vapor es una técnica de separación de sustancias insolubles en agua y ligeramente volátiles, de una mezcla de sustancias no volátiles. Se utiliza para extraer aceites esenciales de los vegetales o para extraer productos de reacción impurificados con gran cantidad de materia resinosa. El vapor se puede generar logrando que el agua, presente en el balón de destilación, entre en ebullición o introduciéndolo directamente desde otro recipiente, donde se genera, como se puede ver en la siguiente figura.

FIGURA 6.3
MONTAJE DEL SISTEMA PARA DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR



La presión de vapor de dos componentes, A y B, inmiscibles entre sí, está dada por la ley de Dalton ($P_T = P°_A + P°_B$), independientemente de las cantidades presentes de cada componente. Así, mientras quede algo de ambas fases, el destilado tiene una composición constante y el punto de ebullición es más bajo que el de los componentes puros. En la destilación en arrastre de vapor, uno de los componentes inmiscibles es el agua, que permite arrastrar, por ejemplo, aceites esenciales, a temperaturas mucho menores que sus temperaturas de ebullición.

El agua es particularmente útil para usarla con líquidos orgánicos en destilación de dos fases, debido a que es económica, inmiscible con una amplia variedad de disolventes, tiene una masa molar baja y un punto de ebullición

que, generalmente, evita el problema de descomposición térmica de compuestos orgánicos volátiles.

Para extraer cantidades tan pequeñas, desde grandes cantidades de materia, aun la destilación a presión reducida presentaría inconvenientes: las elevadas temperaturas requeridas destruirían otros componentes, tales como aromas. Además, se produciría un atrapamiento mecánico de la sustancia que se desea recuperar.

Parte experimental

Extracción de pigmentos de plantas verdes, mediante extracción por disolvente

- Se lava un puñado de hojas verdes (espinaca, acelga, lechuga…) con metanol. Se pone sobre un vidrio de reloj, para que se seque al aire y luego se troza finamente.
- Se traspasa a un vaso de precipitado de 100-250 mL y se añaden 6 mL de acetona y 12 mL de hexano, medidos con probeta.
- Se presionan las hojas suavemente con la bagueta, durante 10-15 minutos, al cabo de lo cual se traspasa el líquido obtenido a un embudo de decantación.
- Se extrae con 10 mL de agua. Se separa y se guarda la fase orgánica sobre un poco de sulfato de sodio anhidro, que actúa como desecante.

Extracción de aceites de productos naturales, mediante extracción por disolvente, en aparato Soxhlet

- Se pesa un vidrio de reloj con un papel filtro y, sobre este, se pesa 1,5 g del producto natural desde el que se va a extraer el aceite (coco, aceite, palta, pepas de naranja o semilla de maravilla), seco y finamente dividido.
- Se envuelve firmemente el sólido en el papel de filtro y se pone en el tubo Soxhlet.
- En el balón, previamente pesado, se pone 50 mL de éter de petróleo, medidos con probeta.
- Se conecta el refrigerante y se hace circular agua, en sentido ascendente.
- Antes de comenzar a calentar a baño María, se solicita el visto bueno del profesor.
- Se mantiene el calentamiento durante una hora. Se deja enfriar y, cuando el sistema está a temperatura ambiente, se saca el papel con el sólido, se

abre y se pone bajo campana, sobre el vidrio de reloj, para que se seque al aire.

- Mientras tanto, se monta nuevamente el sistema, que ahora se utilizará para separar el éter del soluto extraído: se vuelve a calentar y, antes que el disolvente alcance el nivel del sifón, se corta el calentamiento. Se espera que esté a temperatura ambiente, se abre y se elimina el éter.
- Se repite el proceso anterior hasta que en el balón solo quede el aceite extraído. Si se dispone de un rota-evaporador, es más conveniente eliminar el éter en ese sistema.
- La cantidad de aceite extraído se puede determinar pesando el balón con aceite y restando la masa del balón, o bien, pesando el residuo sólido seco y restando la masa del vidrio reloj y el papel.

Nota: Recuerde respetar las precauciones relativas a la manipulación y desecho de disolventes orgánicos que utilice. Si las desconoce, consulte al profesor antes de proceder a operar con ellos.

Ejercicios

1) Para el ejemplo desarrollado en la "Introducción", calcule el rendimiento que se obtendría si realiza la extracción múltiple usando cuatro fracciones de benceno de 50 mL cada una.

2) El coeficiente de distribución de iodo molecular (I_2), entre cloroformo ($CHCl_3$) y agua, es 4. Calcule la cantidad de I_2 que queda en la fase acuosa después de extraer 50 mL de disolución que contiene 13,0 mg de I_2, si:
   a) Se extrae con 50 mL de $CHCl_3$.
   b) Se extrae con dos porciones de 25 mL de $CHCl_3$ cada una.

3) Se tiene una disolución acuosa que contiene 2,3 mg de A y 1,9 mg de B. Demuestre, mediante cálculo de rendimiento, cuál es el disolvente orgánico más apropiado para separar estos solutos (uno debe permanecer en la fase acuosa y el otro debe ser extraído cuantitativamente a la fase orgánica):

Disolvente	Soluto	Kr
Cloroformo	A	0,002
	B	500
Éter	A	0,05
	B	100

Nota: Para este cálculo, es conveniente suponer que se utilizan volúmenes iguales de fase acuosa y orgánica. A modo de ejemplo, luego se puede suponer que dispone de 100 mL de la disolución acuosa y de 50 mL de cada disolvente.

Capítulo 7

Purificación, separación y análisis por cromatografía

PURIFICACIÓN, SEPARACIÓN Y ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA

Objetivos

Conocer algunas técnicas cromatográficas.
Conocer y aplicar:
La cromatografía en capa fina, como método de separación e identificación.
La cromatografía en papel, como método de separación e identificación.
La cromatografía en columna, como método de separación y purificación.

Cromatografía

Cuando se coloca una gota de tinta sobre un trozo de papel absorbente y luego se introduce un extremo del papel en agua, es posible observar que el agua asciende por el papel, arrastrando la mancha de tinta en forma de franjas de color. Este mismo principio fue utilizado por el botánico ruso Miguel Tswett (1906), para separar pigmentos vegetales. La técnica se llamó cromatografía, originaria de las palabras griegas *kromatos*: "color" y *graphos*: "escrito".

Actualmente, la cromatografía es una técnica analítica, que se utiliza para identificar y/o separar los componentes de una mezcla de sustancias.

Esta técnica tiene una aplicación práctica, como por ejemplo, en laboratorios farmacéuticos, donde se utiliza para analizar y purificar medicamentos; en laboratorios de criminología, para determinar metabolitos, o drogas, en el torrente sanguíneo; y, en el ámbito de la agronomía, para la detección y análisis de pesticidas y otras sustancias.

La separación cromatográfica se logra mediante la distribución de los componentes de una mezcla entre una fase fija, o fase estacionaria, y otra que

se desplaza, o fase móvil. La separación comienza cuando una de las sustancias es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que la(s) otra(s).

La mayor o menor retención de un compuesto por la fase estacionaria depende de dos fenómenos: adsorción y/o reparto.

Adsorción

La adsorción es el proceso que se produce en la superficie de un sólido y se debe a interacciones intermoleculares, tales como dipolo-dipolo, fuerzas de Van der Waals o puente de hidrógeno.

Los adsorbentes más comunes son celulosa, alúmina y sílica gel, los cuales se pueden adquirir en forma neutra, básica o ácida.

Reparto

El reparto se puede definir como la distribución de una sustancia entre dos disolventes inmiscibles, según su afinidad con ellos.

Este tipo de fenómeno se produce cuando la fase estacionaria es un líquido, frecuentemente agua, mantenida sobre un soporte inerte, generalmente celulosa. La fase móvil, líquida, puede estar formada por uno o por una mezcla de disolventes.

Así, se puede hablar de cromatografía de reparto o de adsorción, según sea el fenómeno que predomine en el proceso.

Existen diversas técnicas cromatográficas y la elección de una de ellas debe considerar la naturaleza de la muestra y el objetivo de la cromatografía, es decir, separar, purificar o identificar.

En la siguiente tabla se muestra la clasificación de las técnicas cromatográficas, teniendo en cuenta las fases móvil y estacionaria.

TABLA 7.1.
CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Tipos	Fase móvil	Fase estacionaria
Cromatografía en papel	Líquido	Líquido (moléculas de agua contenidas en la celulosa)
Cromatografía en capa fina	Líquido	Sólido
Cromatografía de gases	Gas	Sólido o líquido
Cromatografía líquida en fase normal	Líquido	Sólido o líquido (polar)
Cromatografía líquida en fase reversa	Líquido (polar)	Sólido o líquido (menos polar)
Cromatografía líquida de intercambio iónico	Líquido (polar)	Sólido
Cromatografía líquida de exclusión	Líquido	Sólido
Cromatografía líquida de adsorción	Líquido	Sólido
Cromatografía de fluidos supercríticos	Líquido	Sólido

Disolventes

En la Tabla 7.2 se presenta algunos de los disolventes comúnmente utilizados para realizar separaciones cromatográficas, ordenados según polaridad creciente.

TABLA 7.2
DISOLVENTES PARA CROMATOGRAFÍA

Disolvente	Fórmula estructural
Hexano	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
Benceno	C_6H_6
Diclorometano	CH_2Cl_2
Cloroformo	$CHCl_3$
Acetato de etilo	$CH_3COOCH_2CH_3$
Alcoholes	ROH (CH_3OH, CH_3CH_2OH)
Agua	H_2O

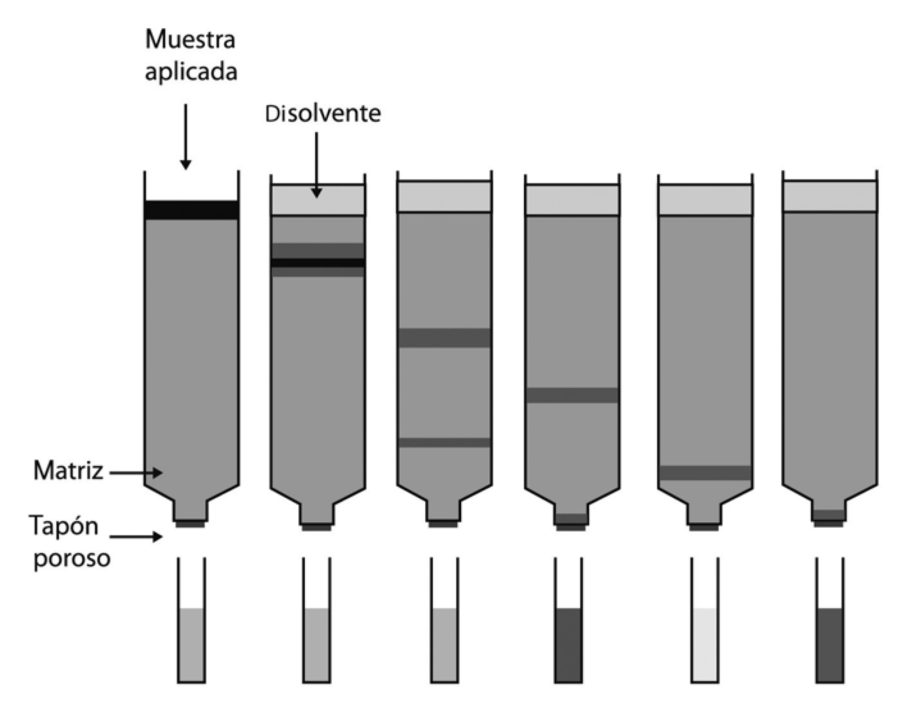
Para separar una mezcla de compuestos polares y apolares, se puede optar por:

- Eluir con un disolvente de polaridad media, que permita que los compuestos avancen por la columna con diferentes velocidades.
- Comenzar eluyendo con un disolvente poco polar, en cuyo caso, los componentes apolares serán más afines con el disolvente que con el adsorbente y eluirán primero. Luego, para remover el componente polar, se aumenta la polaridad del disolvente y gradualmente.

Cromatografía en columna (CC)

Esta técnica se utiliza para separar o purificar mezclas de compuestos. Se usa una columna de vidrio, rellena con un adsorbente, como fase estacionaria. Sobre la muestra, depositada en la parte superior de la columna, se hace pasar el disolvente (fase móvil), para eluir los componentes (Figura 7.1).

FIGURA 7.1
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ELUCIÓN EN CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA



Los componentes se reciben en diferentes matraces o tubos de ensayo y se aislan por evaporación del disolvente.

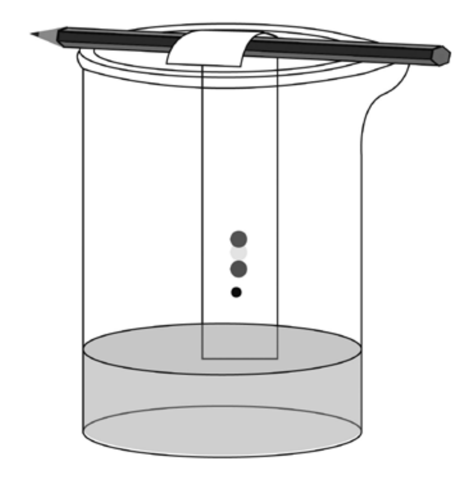
Las sustancias más polares son más adsorbidas que las menos polares, por lo que estas últimas se desplazan más fácilmente y eluyen primero. Así, por repetición de este proceso de adsorción y desorción a través de la columna, es posible separar mezclas de varios componentes.

Cromatografía en capa (CCF) o placa fina (CPF)

En esta técnica se utiliza una placa de vidrio, o metálica, recubierta con una fina capa de adsorbente, como alúmina o sílica gel.

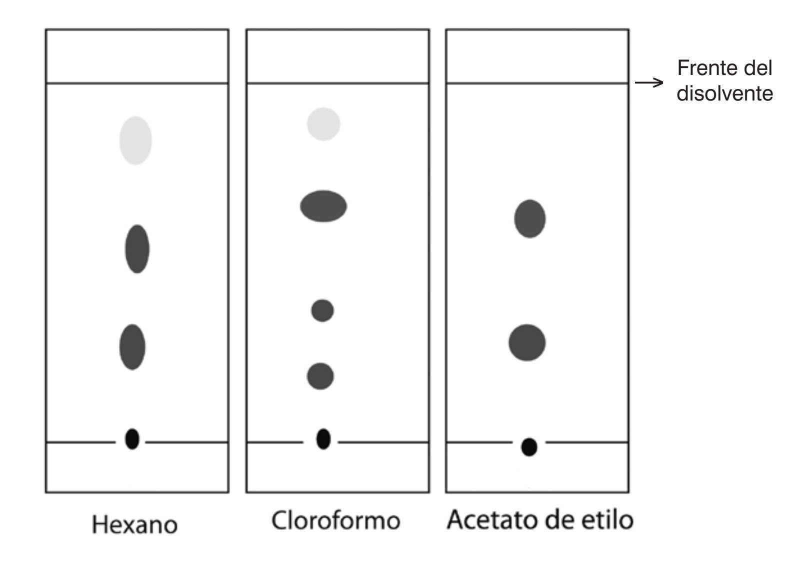
La muestra se disuelve en un disolvente volátil y se aplica sobre la placa, con ayuda de un capilar. La placa se instala dentro de una cubeta con disolvente, el cual asciende por capilaridad, arrastrando los componentes de la mezcla según su afinidad con él (Figura 7.2).

FIGURA 7.2
CROMATOGRAFÍA EN PLACA FINA



Las diferentes sustancias alcanzarán diferentes alturas en la placa, dependiendo del grado de adsorción que posean en la fase estacionaria y de su afinidad por el disolvente, como se ilustra en el ejemplo de la Figura 7.3.

FIGURA 7.3
PLACAS CROMATOGRÁFICAS DESARROLLADAS (CROMATOGRAMAS)



La cromatografía en capa fina es una técnica simple, rápida y que utiliza una pequeñísima cantidad de muestra, por lo que se usa en análisis cualitativo; por ejemplo, para determinar e identificar componentes de una mezcla, comprobar la pureza de una sustancia o determinar el disolvente a utilizar en una columna cromatográfica.

La distancia recorrida por un componente específico se relaciona con la distancia total recorrida por el disolvente, medida desde el punto de aplicación de la muestra, por su valor de R_f.

$$R_f = \frac{\text{distancia recorrida por la sustancia}}{\text{distancia recorrida por el disolvente}}$$

R_f es un valor constante solo si las variables temperatura, disolvente, adsorbente, grosor del adsorbente, cantidad de muestra, etcétera, se mantienen constantes. Como estos factores experimentales son difíciles de reproducir, para la identificación de sustancias se emplean compuestos patrones como referencia.

Una vez desarrollada la placa (eluida), se saca de la cubeta (cámara cromatográfica) y se marca el frente del disolvente.

La identificación de sustancias incoloras se logra revelando la placa en atmósfera de diyodo (I_2), exponiéndola a la luz ultravioleta, o aplicando sustancias que las hagan visibles de acuerdo a los grupos funcionales presentes en las sustancias a identificar.

Cromatografía en papel (CP)

Esta técnica es similar a la cromatografía en capa fina, pero en vez de una placa, se utiliza una franja de papel cromatográfico. Por ello, en la cromatografía sobre papel, el fenómeno que predomina es el reparto: las fibras de celulosa forman una especie de celdillas, que soportan el agua que actúa como fase estacionaria.

El papel cromatográfico tiene un porcentaje de humedad determinado (alrededor de 20% en masa), aunque también se puede utilizar papel filtro.

La cromatografía en papel es útil para separar e identificar compuestos inorgánicos o compuestos orgánicos muy polares, como por ejemplo, aminoácidos.

Cromatografía de gases (CG)

El proceso de separación en esta técnica es similar a la cromatografía en columna, con la diferencia que la muestra se encuentra en fase vapor.

La muestra, previamente vaporizada, es transportada por un gas inerte, como N_2 o argón (gas de arrastre), a través de una columna metálica rellena, que es el lugar donde ocurre la separación. A la salida de la columna, la muestra pasa por un detector, que luego envía la señal a un registro gráfico.

La técnica es útil para los análisis de gases y muestras volatilizables, cuyos componentes se encuentran presentes en el intervalo de partes por millón (ppm), o menos.

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La fase estacionaria que se utiliza para cromatografía en columna está constituida por partículas sólidas, de diámetro no inferior a 150-200 μm, con lo que las velocidades de flujo no superan las décimas de mL por minuto.

La disminución del tamaño de partícula permite disminuir la altura del plato teórico, con lo que aumenta la eficacia de la columna. Sin embargo, esto hace necesario utilizar bombas, que permitan acelerar el flujo a través de la columna.

A partir de 1960, los avances tecnológicos permitieron obtener y utilizar rellenos con partículas de diámetro tan pequeño como 5 μm. Sin embargo, la tecnología requerida emplea instrumentos sofisticados, que contrastan notablemente con los simples dispositivos que le precedieron. Tienen un costo mucho más elevado y requieren de mayores cuidados y rigurosidad en el trabajo.

La denominación "cromatografía líquida de alta resolución" se usa solo para distinguirla de los métodos que la antecedieron, los que todavía son útiles en muchos casos y, en especial, con fines preparativos (separación de cantidades significativas de compuestos).

De todos modos, con respecto a la cromatografía de gases, cuando se pueden aplicar ambos métodos, se prefiere la de gases, por su mayor rapidez y sencillez del equipo. La cromatografía líquida de alta resolución se puede aplicar a sustancias no volátiles (incluidos iones inorgánicos) y a productos térmicamente inestables, lo que no es posible con la cromatografía de gases. En diversas ocasiones, los dos métodos son complementarios.

Parte experimental

Separación e identificación de elementos utilizados en microcantidades en disoluciones hidropónicas.

- Se prepara la cubeta o cámara cromatográfica. En este caso, se utiliza un frasco de 15 cm de altura y 4 cm de diámetro.
- Se introduce un volumen tal de eluyente que alcance una altura de 1 cm desde el fondo del recipiente. En este caso, el eluyente es una disolución de HCl 4 $mol \cdot L^{-1}$ en acetona al 20% v/v.
- Sobre un papel limpio, se coloca una tira de papel cromatográfico de aproximadamente $3 \cdot 14\ cm^2$, recordando no tocar el papel con las manos.
- Con un capilar fino, se aplican, en forma paralela y, a 2 cm del extremo, un patrón y la muestra. Se hace unas tres aplicaciones en cada punto, que se ha marcado con lápiz grafito.
- Se introduce la tira de papel en la cubeta, cuidando que el nivel del eluyente quede bajo el lugar en que se aplicó la muestra y se desarrolla hasta tener un frente de aproximadamente 10 cm.
- Se retira el papel y se marca el frente del disolvente con lápiz grafito.
- Se analiza la posible presencia de Co, Cu y Mn. Para ello, se revela humedeciendo el papel con disolución de dimetilglioxima al 1% en etanol; se seca, se humedece con disolución de NaOH 2 $mol \cdot L^{-1}$ y se seca.

- Se analiza la posible presencia de Zn. Para ello, se revela humedeciendo el papel con disolución de difenilcarbacida al 1% y se seca.
- En cada caso se compara con el respectivo patrón.

Nota: para humedecer el papel, es conveniente utilizar un frasco con rociador.

Separación e identificación de aminoácidos por cromatografía en papel.

- Se prepara la cámara cromatográfica. En este caso, se utiliza una probeta de 100 mL, que se tapa con papel de aluminio. Se introducen 5 mL de disolución de fenol al 70-80% (no pipetear ni poner en contacto con la piel).
- Se coloca una tira de papel cromatográfico (de aproximadamente 23 · 1,5 cm^2) sobre un papel limpio. No debe tocarse con las manos.
- Con el extremo de una bagueta, se aplica una pequeña porción de disolución de aminoácidos.
- Se introduce la tira de papel en la cámara cromatográfica con fenol, cuidando que el nivel del disolvente quede bajo el lugar en que se aplicó la muestra.
- Se deja desarrollar y se retira cuando el frente del disolvente es, por lo menos, 20 cm.
- Se marca el frente del disolvente con lápiz grafito y se enjuaga el papel con acetona, para dejar secar al aire.
- Una vez seco, el profesor aplica, bajo campana, el revelador (disolución alcohólica de ninhidrina), después de lo cual se lleva a la estufa durante 10-15 minutos.
- Al cabo de este tiempo, deben aparecer las manchas correspondientes a los aminoácidos, que se marcan con lápiz grafito, para determinar los valores de R_f e identificarlos.

Nota: para la identificación, se comparan los R_f con los de disoluciones patrón de aminoácidos, que se aplican y eluyen en idénticas condiciones que la muestra problema.

Separación e identificación de pigmentos por cromatografía en capa fina.

- Se utiliza el extracto de pigmentos obtenido en la práctica de "extracción".

Se prepara la cámara cromatográfica. En este caso, se utiliza un vaso de precipitado pequeño dentro de otro de mayor tamaño, que se tapa con un vidrio reloj. Se introduce en cada vaso una pequeña cantidad de $CHCl_3$ y se pone una tira de papel de filtro forrando la pared interna del vaso más grande.

- Se recibe la placa cromatográfica (de aproximadamente $6 \cdot 1\ cm^2$), sobre un papel limpio. No debe tomarse con las manos.
- Con un capilar fino, se aplica una pequeña porción de extracto de pigmentos, tocando suavemente la placa. Se deja secar y se repite nuevamente la aplicación.
- Se introduce la placa en la cámara cromatográfica con $CHCl_3$, cuidando que el nivel del disolvente quede bajo el lugar donde se aplicó la muestra.
- Se deja desarrollar la placa y se retira cuando el frente del disolvente está a 0,5 cm del borde superior. Se marca el frente del disolvente con lápiz grafito y se deja secar al aire.
- Se marca el borde de las manchas obtenidas, con lápiz grafito y se identifican según su coloración: clorofila, verde; xantofila, amarillo; caroteno, anaranjado.

Separación, purificación e identificación de pigmentos por cromatografía en columna.

- Se realiza de forma demostrativa, el montaje de una columna cromatográfica, de manera de comprobar que la que se observó en la placa cromatográfica permite establecer las condiciones para la separación cuantitativa en columna.

Capítulo 8

Estequiometría y análisis gravimétrico

ESTEQUIOMETRÍA Y ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Objetivos

Aplicar los conceptos de estequiometría y de solubilidad.
Conocer y aplicar:
- La técnica y los conceptos del análisis gravimétrico.
- Las técnicas de formación y separación de precipitados (filtración, centrifugación).

Análisis gravimétrico

La gravimetría, o análisis gravimétrico, debe su nombre a que la determinación final se realiza a través de una operación de pesada. Es una técnica utilizada para realizar análisis cuantitativo (determinación exacta de la cantidad de un componente en una muestra).

Se basa en la medida de la masa de una sustancia de composición conocida, que está relacionada químicamente, en base a la estequimetría, con el analito (especie cuya composición es la que se analiza, o determina).

Se emplea el método de precipitación, en el cual el analito se precipita mediante un reactivo que origina un producto insoluble, o muy poco soluble, de composición química conocida, o transformable en otro cuya composición se conoce. Este producto se pesa, después de filtrarlo, lavarlo y secarlo, o calcinarlo, apropiadamente.

La cantidad de analito obtenida se expresa en forma de porcentaje, partes por millón, u otra unidad de concentración. El porcentaje en masa de un constituyente, en este caso el analito, A, presente en una muestra, se calcula según:

$$\% \, A = \frac{\textit{Masa de A}}{\textit{Masa de muestra}} \cdot 100$$

Evidentemente, para una muestra sólida, su masa se conoce por la operación inicial de pesada. La masa de analito es más complicada de determinar, ya que está mezclada o combinada químicamente con, al menos, uno de los demás constituyentes de la muestra, por lo que habrá que separarla antes de determinar su masa.

Para lograr esto se recurre al procedimiento gravimétrico que, como se señaló, consiste en hacer una reacción química para convertir cuantitativamente (totalmente) el constituyente en un precipitado que sea fácil de separar de la muestra y luego pesarla.

La masa del producto de la reacción permite determinar la masa de analito a partir de las relaciones estequiométricas correspondientes.

En el cálculo estequiométrico, la masa de una sustancia involucrada en una reacción química se puede relacionar con la masa de otra de la misma reacción, a partir de la ecuación química balanceada. Por ejemplo:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Si se conoce la masa del producto D y se quiere determinar la masa del analito A, en base a la estequiometría, se puede establecer que:

$$\textit{Masa de A} = \textit{Masa de D} \cdot \frac{\textit{Masa molar de A}}{\textit{Masa molar de D}} \cdot \frac{\textit{a mol de A}}{\textit{a mol de D}}$$

El factor que multiplica a "masa de D" en la ecuación anterior, se conoce como factor gravimétrico (f.g.) y permite determinar la masa de A sin necesidad de la ecuación balanceada, sino que observando únicamente las fórmulas químicas, correspondientes a la especie buscada (analito, A) y a la especie pesada (precipitado, D).

Así, de las fórmulas respectivas, es posible determinar el factor gravimétrico, usando la relación de moles que permita "balancear" el elemento común en ambas fórmulas. Es decir:

$$f.g. = \frac{\textit{Masa molar de analito}}{\textit{Masa molar especie pesada}} \cdot \text{razón de moles}$$

Ejemplos:
Sustancia buscada: Cl
Sustancia pesada: AgCl

Factor gravimétrico: $\frac{M_{Cl}}{MAg_{Cl}} \cdot \frac{1}{1} = \frac{35,453}{143,32} = 0,247$

Sustancia buscada: Cl
Sustancia pesada: $PbCl_2$

Factor gravimétrico: $\frac{M_{Cl}}{M_{PbCl_2}} \cdot \frac{2}{1} = \frac{35,453 \cdot 2}{278,1 \cdot 1} = 0,255$

Sustancia buscada: Cl_2
Sustancia pesada: $AlCl_3$

Factor gravimétrico: $\frac{M_{Cl_2}}{M_{AlCl_3}} \cdot \frac{3}{2} = \frac{70,906 \cdot 3}{133,34 \cdot 2} = 0, 798$

De esta manera, el cálculo de la masa de analito se reduce a:

$$\textit{Masa de A} = \textit{Masa de D} \cdot (f.g.)$$

El uso del factor gravimétrico facilita los cálculos relacionados con el análisis gravimétrico: una vez obtenida la masa de A, su composición en la muestra analizada se puede expresar en las unidades de concentración que se desee.

Ejemplo: se pesan 3,0286 g de una muestra de detergente. Para determinar su contenido de fósforo (P, masa molar = 30,97 g/mol), este se precipita como fosfato magnésico amónico y luego se calcina a pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$, M = 222,57 g/mol), obteniéndose 0,1349 g del pirofosfato. Expresar el contenido de P en el detergente como%P y como%PO_4^{-3}.

Sustancia buscada: P

Sustancia pesada: $Mg_2P_2O_7$

Factor gravimétrico: $\frac{M_P}{M_{Mg_2P_2O_7}} \cdot \frac{2}{1} = \frac{30{,}97 \cdot 2}{222{,}57 \cdot 1}$

Es decir, f.g. = 0,27829

Por lo tanto, masa de P = 0,1349 · 0,27829 = 0,00375 g

O bien,

Sustancia buscada: PO_4^{-3}

Sustancia pesada: $Mg_2P_2O_7$

Factor gravimétrico: $\frac{M_{PO_4^{-3}}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \cdot \frac{2}{1} = \frac{94{,}968 \cdot 2}{222{,}57 \cdot 1}$

Es decir, f.g. = 0,8534

Por lo tanto, masa de PO_4^{-3} = 0,1349 · 0,8543 = 0,1152 g

$$\% \, PO_4^{-3} = \frac{0{,}1152}{3{,}0286} \cdot 100 = 3{,}80\%$$

Etapas del análisis gravimétrico

Precipitación

Si la muestra es sólida, se pesa, se disuelve en el disolvente adecuado y se añade el agente precipitante, lentamente, con agitación y calentando.

Un agente precipitante óptimo será aquel que reaccione por completo (cuantitativamente) solo con el analito (selectivamente), formando un único producto sólido. El sólido resultante debe ser:

– Insoluble en el medio de reacción o debe tener una solubilidad lo suficientemente baja como para que las pérdidas sean despreciables;
– Fácilmente filtrable y lavable, hasta quedar libre de contaminantes (precipitado de características apropiadas, con respecto a pureza, tamaño de partículas, cristalinidad, etcétera);

– Estable (no debe reaccionar con los constituyentes de la atmósfera);
– De composición conocida después de secar o calcinar.

Una variable importante que puede afectar la solubilidad y la sobresaturación y tamaño de partícula, es el pH: si se trabaja a un pH en que el anión se protona, o que el catión forma especies hidroxiladas, la solubilidad del precipitado aumenta.

Para asegurar la cuantitatividad de la reacción y disminuir la solubilidad, el agente precipitante se añade en exceso, ya que si se agrega la cantidad estequiométrica, se perdería producto por solubilidad, debido a los iones que permanecen en equilibrio. Por ejemplo:

$$AgCl(s) \Leftrightarrow Ag^{+}\ (ac) + Cl^{-}\ (ac)$$

Un precipitado cristalino es más fácil de manipular que un coloide. En general, el tamaño de partícula lo determinan las condiciones experimentales.

Recordando que si:

$Q > S$ Precipita
$Q < S$ No precipita
$Q = S$ Se mantiene en equilibrio el precipitado y la disolución

Recordar que Q es la cantidad de soluto añadido en un determinado volumen de disolvente y S la solubilidad de ese soluto en la misma cantidad de disolvente.

Las variables experimentales que minimizan la sobresaturación, favoreciendo la formación de precipitados cristalinos (predominio del crecimiento sobre la nucleación) son:

- Alta temperatura (> S)
- Uso de disoluciones diluidas (< Q)
- Adición lenta del agente precipitante (< Q)
- Agitación (< Q)

A diferencia de los sólidos coloidales, el área superficial expuesta por los precipitados cristalinos es pequeña, por lo que la contaminación por adsorción superficial es despreciable. Sin embargo, se debe cuidar la contaminación por co-precipitación, que se traduce en la entrada de contaminantes al interior de los cristales (inclusión y oclusión). Este tipo de contaminación se evita, en gran medida, realizando la etapa de digestión.

Para eliminar el disolvente de un filtrado se requiere algún tipo de tratamiento por calor o extracción por vacío. Otras veces, es imposible evitar la formación de una suspensión coloidal. Por ejemplo, muchos óxidos absorben gran cantidad de agua (óxido de hierro (III), cromo (III) o Al (III)). En tal caso, se coloca el sólido envuelto en el papel filtro, dentro de un crisol adecuado (de material que resista la temperatura de trabajo y que no reaccione con el producto), se calcina con mechero y luego en una mufla, lo que permite transformar el producto en otro más estable, puro, seco y de fórmula conocida. Por ejemplo, en la determinación de Fe^{3+}, este se precipita como hidróxido, pero se pesa como óxido:

$$2Fe(OH)_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{700-800\ °C} Fe_2O_3 + (n+3)H_2O$$

En la bibliografía se pueden encontrar agentes precipitantes adecuados para una gran cantidad de analitos. Algunos de los más usados se han resumido en la tabla siguiente:

Tabla 8-1
Agentes precipitantes utilizados en análisis gravimétrico

Analito(s)	Agente precipitante	Precipitado(s)
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$BaSO_4$
Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	$PbCrO_4$
Al, Fe	OH^-	$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
Mg, Ca	$C_2O_4^{2-}$	MgC_2O_4, CaC_2O_4
La, Ra	CO_3^{2-}	$LaCO_3$, $RaCO_3$

Digestión

La digestión consiste en mantener el precipitado en contacto con las “aguas madres”, calentando suavemente y con agitación esporádica, con el fin de optimizar la cantidad de los cristales. La digestión permite redisolver pequeños cristales que luego precipitarán nuevamente, generando un sólido más puro y más fácil de filtrar.

Filtración

Para retener completamente el sólido en el papel filtro y minimizar la pérdida de producto, es conveniente realizar la filtración en frío, a través de un filtro liso de porosidad adecuada, sobre un embudo de gravitación.

En este caso, no es recomendable intentar acelerar la operación mediante succión, o usando un filtro de pliegues, ya que se dificultaría el lavado posterior y la separación de los cristales, que pueden quedar adheridos al papel.

Lavado

Para lavar el precipitado, inicialmente se puede utilizar una disolución que contenga un ion común con el precipitado, de manera de eliminar el máximo de impurezas, sin disolver el precipitado.

Posteriormente, se utiliza el disolvente puro adecuado, para terminar de lavar. La temperatura del líquido de lavado depende de la solubilidad del precipitado: si es muy insoluble, se puede emplear la disolución tibia, para favorecer la solubilización de las impurezas. De lo contrario, se lava muchas veces con porciones siempre muy pequeñas de disolución o disolvente frío, para evitar la pérdida de producto por solubilidad.

Secado

El disolvente empleado para el lavado debe ser fácil de eliminar por evaporación. Así, la operación de secado se realiza en estufa, a la temperatura adecuada, o en el desecador, según las características del líquido a evaporar y las del sólido obtenido (temperatura de ebullición, de fusión y de descomposición respectivas).

Pesada

Después de haber realizado correctamente las etapas anteriores, el resultado dependerá de la precisión y exactitud con que se realice la operación de pesada. Por esto, en el análisis gravimétrico se debe usar una balanza analítica, para conocer la masa de producto obtenida.

Se pesa previamente el papel filtro a utilizar, junto con el vidrio de reloj, para descontar luego su masa, cuando estos se pesen junto con el sólido obtenido. En análisis riguroso, se pesa solo el crisol, al que se le hace el mismo

tratamiento que se hará con la muestra, de modo de obtener su masa real. Si se usa papel filtro para gravimetría, este se calcina sin dejar cenizas (residuos), por lo que no es necesario conocer su masa.

Con respecto a la operación de pesada en que se basa la calidad del resultado a obtener en el análisis gravimétrico, es necesario recordar que la balanza analítica es la que ofrece mayor precisión. La exactitud será buena con cualquier balanza, siempre y cuando esta se utilice de manera adecuada, en especial en lo que se refiere a su calibración. Una balanza descalibrada entregará un resultado erróneo y, por lo tanto, inexacto, aunque la precisión no se vea modificada.

Centrifugación

La centrifugación es una técnica que consiste en someter una muestra líquida a la acción de una fuerza centrífuga, la que se manifiesta cuando un cuerpo rectilíneo es obligado a cambiar de trayectoria.

Esta técnica se utiliza en el caso de líquidos no miscibles (emulsiones), coloides o sólidos finamente divididos suspendidos en líquidos, que son difíciles de separar por simple sedimentación y posterior filtración. Al centrifugar, se aumenta la velocidad de sedimentación del precipitado, por la aplicación de una fuerza centrífuga, que puede ser cientos de veces superior a la fuerza de gravedad.

El proceso de centrifugación puede usarse para recuperar el sólido, el líquido o ambos.

Las centrífugas de sedimentación poseen 2, 4 o más tubos metálicos, donde se colocan los portamuestras, que son tubos cilíndricos o cónicos. Estos tubos se deben disponer en la centrífuga de modo de igualar las masas de los tubos opuestos, equilibrando los pesos.

Al girar rápidamente, los tubos se orientan automáticamente en posición horizontal. El movimiento rotatorio se hace con un motor eléctrico, que permite que los tubos giren a velocidades que van desde 2.000 hasta 150.000 revoluciones por minuto.

Durante la centrifugación, las partículas se separan en función de su densidad: las más densas son arrastradas con más fuerza hacia el fondo del tubo.

Al finalizar la centrifugación, la disolución, o líquido sobrenadante, se separa por simple vaciado, o bien, por succión con una pipeta o un gotario.

Para lavar el sedimento, se suspende nuevamente el sólido, en el mismo tubo, en el líquido adecuado. Se centrifuga nuevamente y se repite la operación hasta conseguir un sólido limpio.

Otro tipo de centrífuga es la de placa filtrante. Son similares a las de uso doméstico, para secado de ropa. Tienen un canastillo horadado de porcelana, o de acero inoxidable, que puede ir revestido por papel filtro u otro material filtrante de alta resistencia química, mecánica o térmica.

Parte experimental

Determinación gravimétrica de sulfato en muestras de agua

- Se coloca 250 mL de muestra en un vaso de precipitado de 400 – 600 mL.
- Se agrega 2 gotas de rojo de metilo y luego se añade HCl 2 mol/L, gota a gota, hasta que el color de la disolución vire de amarillo a rosa pálido.
- Se añade 5 mL adicionales de HCl 2 mol/L y se calienta. Se mantiene en ebullición suave y se agrega 2 - 3 gotas de disolución caliente de $BaCl_2$ al 10% m/v.
- Manteniendo siempre el calentamiento, cuando aparecen los primeros núcleos de $BaSO_4$, se sigue añadiendo $BaCl_2$ lentamente, gota a gota y con agitación.
- Cuando se comprueba que, a pesar de añadir $BaCl_2$, no se forma precipitado en el líquido sobrenadante, se agrega 1- 2 mL de disolución del agente precipitante, para asegurar que esté en exceso.
- Se mantiene en ebullición suave durante unos 20 – 30 minutos (digestión), agitando esporádicamente (impedir la pérdida de muestra por ebullición violenta).
- Se deja enfriar la disolución en reposo. Mientras se enfría la disolución se pesa, en balanza analítica, el papel filtro con el vidrio reloj a utilizar posteriormente.
- Una vez fría, se filtra por gravedad empleando filtro liso y, finalmente, se lava los cristales con agua destilada fría.
- Se seca, sobre un vidrio reloj, en estufa a 100-120 °C. Una vez que el precipitado obtenido está totalmente seco, se pesa en balanza analítica.

Preparación de hidróxido de hierro (III), [$Fe(OH)_3$], y separación por centrifugación

- En un tubo de ensayo limpio, se pone 10 gotas de disolución de Fe^{3+}.
- Se añade 1 mL (20 gotas) de agua destilada.

- Se añade, gota a gota, disolución de NaOH diluido, hasta la aparición de un precipitado floculento, de color café.
- En ese momento, se añade otras 10 gotas de la disolución de NaOH y 1 mL de agua.
- Se mezcla muy bien el contenido del tubo y se traspasa más o menos la mitad, a un tubo de centrífuga limpio.
- Se centrifuga siguiendo las instrucciones anteriores, sin olvidar contrapesar los tubos en la centrífuga.
- Se compara el aspecto del tubo con la mezcla centrifugada y el del tubo que contiene la mezcla sin centrifugar, una vez que ambos se han dejado decantar.

Ejercicios

1. Calcule el factor gravimétrico (f.g.) para los siguientes casos:

Sustancia buscada (analito)	Sustancia pesada	Factor gravimétrico
Cu_2HgI_4	AgI	
Mn_3O_4	MnO_2	
$MgSnCl_6·6H_2O$	AgCl	
K_2CrO_4	$Ag_2Cr_2O_7$	
Fe_6S1_7	Fe_2O_3	

2. ¿A qué masa de $AlCl_3$ corresponde 0,2507 g de AgCl?

3. ¿Qué masa de Fe_2O_3 se puede obtener a partir de 2,0472 g de Fe_3O_4?

4. ¿Qué masa de $Ag_2Cr_2O_7$ se puede producir a partir de 2,0000 g de:
   a) $AgNO_3$
   b) K_2CrO_4
   c) $K_2Cr_2O_7$?

5. El arsénico (As), de una muestra de 13,00 g de veneno para hormigas se precipitó como Ag_3AsO_4, obteniéndose 0,1004 g. Exprese el resultado de este análisis como porcentaje de As y como porcentaje de As_2O_3.

6. Si tuviera que realizar una determinación rigurosa del contenido de sulfato en agua, ¿qué modificación(es) haría al procedimiento descrito en la parte experimental, para obtener un resultado más exacto?

7. Una muestra de 5,000 g de DDT ($C_{14}H_9Cl_5$, M = 354,50 g/mol) se descompone y el ion cloruro liberado se precipita como AgCl, obteniéndose 0,1563 g de AgCl (M = 143,4 g/mol). Exprese el resultado de este análisis en términos de % m/m de DDT.

Capítulo 9
Disoluciones

DISOLUCIONES

Objetivos

Conocer y aplicar:
Conceptos y cálculos relacionados con la preparación y las propiedades de las disoluciones.
La preparación de disoluciones por disolución y por dilución.
La preparación de disoluciones patrón primario y patrón secundario.
Algunas propiedades de las disoluciones.
La preparación de mezclas frigoríficas.

Disoluciones

Una disolución es una mezcla homogénea de dos o más componentes. Que sea homogénea, significa que en ella se aprecia una sola fase y que la composición es la misma en cualquier punto de la disolución.

Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas, aunque las más comunes son aquellas en que la fase resultante es líquida. En tal caso, se pueden tener mezclas sólido-líquido o gas-líquido, en las cuales el líquido se denomina disolvente y el sólido, o el gas, soluto. En las mezclas líquido-líquido, generalmente se denomina disolvente y soluto, respectivamente, al líquido que está en mayor y menor proporción.

El disolvente más común es el agua, que es un compuesto polar, por lo que disuelve solutos iónicos (sales inorgánicas) y muchos solutos orgánicos polares no iónicos que, generalmente, no tienen más de cuatro átomos de carbono.

Unidades de concentración

La cantidad de soluto disuelta en una determinada cantidad de disolvente (composición o concentración) se expresa mediante unidades de concentración, que son precisamente proporciones soluto-disolución o disolvente. Las más comunes son:

Porcentaje en masa: $$\%m/m = \frac{g\ de\ soluto}{100\ g\ de\ disolución}$$

Porcentaje en volumen: $$\%v/v = \frac{mL\ de\ soluto}{100\ mL\ de\ disolución}$$

Porcentaje masa-volumen: $$\%m/v = \frac{g\ de\ soluto}{100\ mL\ de\ disolución}$$

Molaridad: $$M = \frac{cantidad\ de\ materia\ (mol)\ de\ soluto}{1L\ (o\ 1000\ mL)\ de\ disolución}$$

$$cantidad\ de\ materia = n = \frac{masa\ (g)}{Masa\ Molar}$$

Normalidad: $$N = \frac{equivalentes\ de\ soluto}{1L\ (o\ 1000\ mL)\ de\ disolución}$$

$$equivalentes = \frac{masa\ (g)}{Masa\ Equivalente}$$

$$Masa\ Equivalente = \frac{Masa\ Molar}{f}$$

Donde *f* es el número de “partículas” intercambiadas en la reacción. Es decir, en una reacción ácido-base, *f* será el número de H^+ (H_3O^+) o de OH^- intercambiados; en una reacción redox, f será el número de electrones intercambiados, etcétera.

Ejemplos:

H_2SO_4	→	SO_4^{2-}	+	$2\ H^+$	$f_{H_2SO_4} = 2$
H_3PO_4	→	$H_2PO_4^-$	+	H^+	$f_{H_3PO_4} = 1$
H_3PO_4	→	HPO_4^{2-}	+	$2\ H^+$	$f_{H_3PO_4} = 2$
H_3PO_4	→	PO_4^{-3}	+	$3H^+$	$f_{H_3PO_4} = 3$
Fe	→	Fe^{2+}	+	$2\ e^-$	$f_{Fe} = 2$
$Al(OH)_3$	→	Al^{3+}	+	$3\ OH^-$	$f_{Al(OH)_3} = 3$

Molalidad: $$m = \frac{\textit{cantidad de materia (mol) de soluto}}{\textit{1kg (o 1000 g) de disolvente}}$$

Partes por millón: $$ppm = \frac{\textit{mg de soluto}}{\textit{1L (o 1000 mL) de disolución}}$$

Para efectos de cálculo, o conversión de unidades, es conveniente recordar que la densidad de una disolución es d = m/v.

Clasificación de las disoluciones

Cuando se conoce la concentración de una disolución, se dice que se tiene una disolución patrón o estándar. A su vez, puede haber disoluciones patrón primario o secundario.

Una sustancia constituye un patrón primario cuando el soluto cumple con los requisitos siguientes:

- Alta pureza.
- Composición exactamente conocida.
- No reacciona con el medioambiente (O_2, CO_2, etc.).

Por ejemplo, carbonato de sodio o de potasio (Na_2CO_3 o K_2CO_3), cloruro de sodio o de potasio (NaCl o KCl), biftalato de sodio o de potasio ($NaC_8O_4H_5$ o $KC_8O_4H_5$), dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), cumplen con estos requisitos y son algunos de los patrones primarios comúnmente empleados.

Cuando el soluto no cumple con alguno de esos requisitos, la concentración de la disolución no puede conocerse simplemente a partir de las cantidades

utilizadas para prepararla, sino que habrá que determinarla, en el momento de su uso, mediante alguna técnica adecuada (densidad, titulación…).

Ejemplos de solutos con los que solo es posible preparar disoluciones patrón secundario, cuya concentración únicamente se conoce a partir de su determinación experimental, son:

- Cloruro de hidrógeno (HCl), que, por ser gas a temperatura ambiente, tiende a escapar del recipiente que lo contiene, con lo que la concentración de la disolución de ácido clorhídrico varía;
- Hidróxido de sodio (NaOH), que es un sólido muy higroscópico (absorbe humedad) y se carbonata por reacción con el CO_2 del medioambiente.

Preparación de disoluciones

Por disolución

Se preparan disolviendo una determinada cantidad de soluto, en un determinado volumen de disolvente.

Por ejemplo, para preparar 250 mL de disolución de NaCl (M = 58,5 g/mol) 0,50 M:

$$\frac{\textit{0,50 mol NaCl}}{\textit{1000 mL disolución}} = \frac{x}{\textit{250 mL disolución}}$$

Se requieren 0,125 mol de NaCl, es decir, 7,3125 g.

Por lo tanto, la disolución se prepara disolviendo 7,3125 g de sal, con un mínimo volumen de agua, en un vaso de precipitado. Luego se transvasa cuantitativamente a un matraz de aforo, a través de un embudo de gravitación y se diluye (agregando más agua), hasta completar el volumen de disolución de 250 mL.

Como NaCl es un patrón primario, si la disolución se prepara de la forma indicada, se tiene la certeza de su concentración, sin necesidad de operaciones posteriores.

Por dilución

Se preparan agregando disolvente a una disolución cuya concentración se conoce. Se mide un volumen de la disolución concentrada (alícuota) y se

añade una determinada cantidad de disolvente, de manera de obtener una disolución más diluida.

Por ejemplo, para preparar 500 mL de disolución de NaCl 0,10 M se puede utilizar la disolución de NaCl 0,50 M, por ser más concentrada:

$$\frac{\textit{0,10 mol NaCl}}{\textit{1000 mL disolución}} = \frac{x}{\textit{500 mL disolución}}$$

Se requieren 0,05 mol, es decir:

$$\frac{\textit{0,50 mol NaCl}}{\textit{1000 mL disolución}} = \frac{\textit{0,05 mol NaCl}}{x}$$

O bien, para el cálculo, se puede usar la relación general:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Es decir, en este caso:

$$0{,}50 \cdot x = 0{,}10 \cdot 500$$

$$x = 100 \text{ mL}$$

Por lo tanto, con una pipeta aforada, se debe tomar una alícuota de 100 mL de la disolución concentrada, colocarla en un matraz de aforo de 500 mL y agregar disolvente (diluir) hasta completar el volumen de disolución.

Como NaCl es un patrón primario, al igual que en el caso anterior, si la disolución se prepara de la forma indicada, se tiene la certeza de su concentración, sin necesidad de operaciones posteriores.

Para preparar patrones secundarios, se procede de la misma forma. La única diferencia radica en que la concentración no resulta exacta, por lo que se conoce solo de modo aproximado, y, como se señaló anteriormente, para conocerla se debe recurrir a su determinación por medio de alguna técnica adecuada.

Nota: para medir una alícuota (cantidad exacta medida) líquida, generalmente se usa una pipeta aforada. Esta se ambienta, luego se succiona la disolución

hasta completar un volumen por sobre el aforo. Con papel absorbente, se seca la parte externa que ha estado en contacto con el líquido y se enrasa o afora: apoyando la punta de la pipeta en el recipiente que contiene la disolución, se elimina o descarta el volumen que excede al aforo, cuidando que la base del menisco quede sobre la línea correspondiente al aforo.

Si se trata de una alícuota sólida, deberá pesarse, por diferencia, en una balanza analítica.

Efecto de solutos no volátiles sobre las propiedades de las disoluciones

La presencia de solutos no volátiles provoca una disminución de la presión de vapor del disolvente, lo que incide directamente sobre la presión osmótica, la temperatura de ebullición y la temperatura de congelación de la disolución.

Estas propiedades dependen solo del número de partículas de soluto y se denominan propiedades coligativas. Algunas de estas corresponden al ascenso ebulloscópico y descenso crioscópico.

Ascenso ebulloscópico

Si se disuelve un sólido, o un soluto poco volátil, en un líquido, la fracción molar del líquido disminuye y, con ello, su presión de vapor en la disolución es menor que cuando está puro, por lo que se requerirá una temperatura mayor para que alcance la presión externa o de trabajo y entre en ebullición. Es decir, la temperatura de ebullición será mayor.

El ascenso del punto de ebullición de un líquido, cuando se disuelve en él un soluto poco volátil, depende de la concentración molal (m) de la disolución y de la constante ebulloscópica, Ke, del disolvente:

$$\Delta T_e = Ke \cdot m$$

Por ejemplo, si a 1 kg de agua (p. e.: 100 °C; Ke = 0,51 °C/molal) se agrega 1 mol de glicol, el valor de ΔT_e es 0,51 °C, es decir, la temperatura de ebullición de la disolución es 100,51 °C.

Descenso crioscópico

En forma análoga al ascenso ebulloscópico, cuando se disuelve un soluto poco volátil en un disolvente, la disminución de la presión de vapor tiene como consecuencia que la temperatura de congelación de la disolución sea menor que la del disolvente puro.

Esta disminución también depende de la concentración molal (m) de la disolución y de la constante crioscópica, Kc, del disolvente:

$$\Delta T_c = Kc.\ m$$

Para el mismo ejemplo anterior (Kc = 1,86 °C/mol), ΔT_c de congelación es 1,86 °C, por lo que la temperatura de congelación de la disolución es -1,86 °C.

Una aplicación importante del descenso crioscópico es la preparación de mezclas frigoríficas, que permiten enfriar a bajas temperaturas. Otra utilidad es la preparación de anticongelantes.

Parte experimental

Descenso crioscópico

Se determina el descenso crioscópico del agua en presencia de NaCl y su efecto en la congelación de benceno.

- En un vaso de precipitado de 100 mL, se pone aproximadamente 20 g de hielo y se mide su temperatura.
- Se pone, entre el hielo, un tubo de ensayo que contiene 1 mL de benceno y se observa.
- Se repite la operación anterior, agregando unos 3 g de NaCl técnico (sal común) al hielo.
- Finalmente, se añaden 3 g de NaCl técnico, se agita y se mide la temperatura.

Ejercicios

1. Calcule la concentración, expresada en% m/m, de las siguientes disoluciones acuosas:
   a) 5,50 g de NaBr en 87,5 g de disolución.
   b) 20 g de KCl en 56 mL de agua destilada (d=1 g/mL).

2. Calcule la masa de agua destilada que se debe agregar a:
   a) 5,0 g de urea $(NH_2)_2CO$ para preparar una disolución al 18% en masa.
   b) 23,5 g de $MgCl_2$ para preparar una disolución al 2,3% en masa.

3. Calcule la molalidad de una disolución acuosa de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1,22 M, de densidad 1,12 g/mL.

4. Marque con una cruz en el casillero correspondiente y justifique su elección.

V	F	
		Una disolución 3 mol/L contiene 3 mol de soluto en 100 mL de disolución.
		Una disolución 1 mol/L contiene 0,5 mol de soluto en 500 mL de disolución.
		En 200 mL de disolución 0,54 mol/L de sacarosa se encuentran disueltos 30 g del azúcar.
		La concentración de 250 mL de disolución que contiene 0,74 mol de soluto es 29,6 mol/L.
		Una disolución de HCl 2,5 mol/L es 5 N.
		Para preparar 150 mL de disolución 0,35 N de $Ca(OH)_2$ se necesita 388 mg del hidróxido.

5. El ácido clorhídrico concentrado tiene concentración 12,0 mol/L. ¿Qué volumen del mismo se necesita para preparar 3000 mL de solución de HCl 1,50 mol/L?

6. El ácido nítrico se puede adquirir comercialmente con una concentración 10 M, teniendo en cuenta este dato responda:
   a) ¿Cuál es su concentración expresada en%? (m/v)
   b) ¿Cuántos mL de HNO_3 comercial se necesitan para preparar 350 mL de una disolución 2,7 mol/L?
   c) ¿Qué concentración, expresada en molaridad, tiene una disolución de ácido nítrico que se preparó midiendo 30 mL del ácido comercial y completando a un volumen de 250 mL con agua?

7. Se necesita 35 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,60 mol/L. Para preparar dicha disolución, ¿qué volumen debe tomar de un frasco que contiene HCl de concentración 40%?

8. Se necesita 350 mL de disolución de HNO_3 1,5 M; si el HNO_3 se comercializa en frascos de concentración 6 M, ¿cuántos mL del mismo se requiere diluir?

9. El ácido succínico $HOOC(CH_2)_2COOH$ se utiliza en la síntesis de diversos fármacos; si se ha preparado una disolución acuosa 0,30 mol/L, ¿cuál es la concentración expresada en normalidad y mEq/mL?

10. Una disolución acuosa de $MgSO_4$ utilizada como laxante contiene 75 mg/mL. Calcule la molaridad de la misma.

11. Una conocida disolución blanqueadora posee NaClO al 4,9% m/v, si su densidad es 1,035 g/mL, calcule el% m/m de la disolución.

12. Se ha dejado destapado un frasco que contiene 45 mL de disolución acuosa de KOH al 5% y, luego de unos días, se ha evaporado 12 mL de disolvente. ¿Cuál será la nueva concentración, expresada en molaridad?

Capítulo 10
Equilibrio iónico y ácido-base

EQUILIBRIO IÓNICO Y ÁCIDO-BASE

Objetivos

Conocer y aplicar:
Conceptos relacionados con el equilibrio químico.
Conceptos de acidez, neutralidad y basicidad de las disoluciones.
Diferentes métodos de medición de pH, en distintos tipos de disoluciones.
Preparación de disoluciones amortiguadoras.
Capacidad reguladora de una disolución.
Determinación de la acidez total de una muestra.

Equilibrio químico

Muchas reacciones químicas son reversibles, es decir, la reacción se puede producir en ambos sentidos, por lo que la reacción inversa "compite" con la reacción en el sentido que está escrita. Así, después de un tiempo, las dos reacciones opuestas se producen a la misma velocidad y se establece el equilibrio:

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

Para esta reacción general se puede escribir la constante de equilibrio siguiente:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]a[B]b}$$

Es decir, la constante de equilibrio es el cociente entre las concentraciones al equilibrio de productos y reactantes, elevadas a sus coeficientes estequiométricos.

Si se añade reactivo a un sistema en equilibrio, este se desplaza, de modo que el cociente alcance su valor constante. Por ejemplo:

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$K_{eq} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Si se añade ion acetato, CH_3COO^-, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, formándose más ácido acético, CH_3COOH, a la vez que se consume H^+, es decir, al aumentar $[CH_3COO^-]$, disminuye $[H^+]$ y aumenta $[CH_3COOH]$, de manera que K_{eq} no cambie.

Como el equilibrio del ejemplo corresponde a la disociación de un ácido, en vez de K_{eq}, la constante generalmente se simboliza por K_a.

Estrictamente, en estas expresiones se debería trabajar con actividades. Sin embargo, para disoluciones diluidas, el uso de concentraciones al equilibrio constituye una buena aproximación. De todos modos, se debe tener presente que la actividad del agua (disolvente), y de cualquier especie sólida, es siempre unitaria.

Si se considera el equilibrio iónico del agua:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

$$K_{eq} = K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Es posible establecer que en agua pura, $[H+] = [OH-] = 10^{-7}$ mol/L (en realidad, H^+ no existe como tal, sino como protón hidratado o solvatado, H_3O^+, pero por comodidad, generalmente se expresa por H^+).

Por otra parte, como en disoluciones diluidas las concentraciones al equilibrio son valores exponenciales, en química es muy común trabajar con la "función p", que representa la operación – log (concentración molar de…). Así, por ejemplo,

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pOH = -\log [OH^-]$$
$$pCl = -\log [Cl^-]$$

Por lo tanto, el pH del agua pura es 7,0 y el pOH también es 7,0:

$pH = -\log [H^+] = -\log (10^{-7}) = 7{,}0$
$pOH = -\log [OH^-] = -\log (10^{-7}) = 7{,}0$

Se construye, de este modo, la escala de pH que, por razones prácticas, en agua varía entre 0 y 14 unidades de pH.

- Una disolución neutra tiene $pH = 7{,}0$ ($[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L)
- Una disolución ácida tiene $pH < 7{,}0$ ($[H^+] > [OH^-]$)
- Una disolución básica tiene $pH > 7{,}0$ ($[H^+] < [OH^-]$)

La disolución acuosa de cualquier especie que rompa su equilibrio iónico (especies que aportan H^+ u OH^-) producirá, según el caso, una modificación de la $[H^+]$ o de la $[OH^-]$, de manera que K_w permanezca invariable.

Ácidos y bases fuertes

Se dice que un ácido o una base son fuertes, cuando al agregarlos al agua se disocian totalmente. Por ejemplo:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \quad K_a = \infty$
$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^- \quad K_a = \infty$
$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^- \quad K_a = \infty$

Es decir, no existe equilibrio, su constante de acidez es ∞, porque la reacción solo ocurre hacia la derecha; es imposible tener la especie protonada (HCl, HNO_3 o $HClO_4$) en disolución.

Por ejemplo, en una disolución de HCl 0,1 mol/L, la $[H^+]$ es prácticamente 0,1 mol/L, por lo que su pH será 1,0 (ácido).

Lo mismo ocurre si se disuelve una base fuerte, como por ejemplo, NaOH. En una disolución 0,1 mol/L de NaOH, la $[OH^-]$ es prácticamente 0,1 mol/L, por lo que su pOH es 1,0, o bien, su pH es 13,0 (básico).

Nótese que de la expresión de K_w se deduce que: $pH + pOH = 14$.

Por lo tanto, es válido suponer que la disolución de cualquier ácido fuerte aporta una cantidad equivalente de protones (iones hidronio) a la disolución, es decir, la $[H^+]$ (concentración molar "al equilibrio") es igual a la concentración inicial de ácido, C_0.

Una situación análoga se produce cuando se disuelven bases fuertes, como hidróxidos de iones alcalinos (NaOH, KOH, etc.). Estas sales se disocian totalmente, aportando una $[OH^-]$ equivalente a la C_0 de la sal disuelta.

En los casos en los que la concentración inicial de ácido o base fuertes sea inferior a 10^{-6} mol/L utilizar tratamiento sistemático del equilibrio (anexo F).

Ácidos y bases débiles

Existen otras especies, denominadas ácidos o bases débiles, que solo se disocian parcialmente en disolución, alcanzando un equilibrio.

En el ejemplo inicial, se mostró el equilibrio de disociación del ácido acético. Su constante de equilibrio, K_a, tiene un valor de $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, que indica que al preparar una disolución 0,1 mol/L de ácido acético, las concentraciones al equilibrio, $[H^+]$, $[CH_3COO^-]$ y $[CH_3COOH]$ serán todas inferiores a 0,1 mol/L.

Estas concentraciones al equilibrio se pueden calcular a partir de K_a y del correspondiente balance:

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$$

Inicial	C_0	0	0
Reacciona	x	--	--
Al equilibrio	$C_0 - x$	x	x

$$Keq = Ka = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{C_0 - x}$$

$$x = [H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 - 4(C_0 \cdot K_a)}}{2}$$

C_0 es la concentración inicial de ácido acético, 0,1 mol/L en el ejemplo.

En general, no es necesario resolver la ecuación cuadrática, pues generalmente es válido suponer que x es despreciable frente a C_0, por lo tanto:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$$

en el ejemplo: $[H^+] = \sqrt{(1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1)} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ mol/L$

es decir, $pH = -\log(1{,}3 \cdot 10^{-3}) = 2{,}89$

Nótese que la disolución es ácida, pero el pH no es tan bajo como si se hubiera preparado una disolución 0,1 mol/L de un ácido fuerte.

El pH de una disolución preparada disolviendo la sal de una base débil se calcula haciendo consideraciones análogas. Por ejemplo, para calcular el pOH o el pH de una disolución 0,1 mol/L de benzoato de sodio (Kb de benzoato = $1{,}5 \cdot 10^{-10}$)

$$C_6H_5COO^- + H_2O \leftrightarrows C_6H_5COOH + OH^-$$

Inicial	C_0	0	0
Reacciona	x	--	--
Al equilibrio	$C_0 - x$	x	x

Procediendo de manera análoga al caso anterior, se obtiene que:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0}$$

en el ejemplo: $[OH^-] = \sqrt{(1{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}1)} = 3{,}9 \cdot 10^{-6}\ mol/L$

$pOH = 5{,}41$ y $pH = 14 - pOH = 8{,}59$.

Nótese que la disolución es básica, pero no tanto como si se hubiera preparado una disolución 0,1 mol/L de base fuerte, como por ejemplo, NaOH.

Ácidos polipróticos

Existen compuestos que tienen más de un hidrógeno acídico (H_3PO_4; H_2CO_3; H_2SO_4; etc.), por lo que su disociación se produce en varias etapas, constituyendo cada una de ellas un equilibrio (equilibrios sucesivos). En términos generales:

$$H_3A \leftrightarrows H_2A^- + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$$

$$H_2A^- \leftrightarrows HA^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A]}$$

$$HA^{2-} \leftrightarrows A^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

Generalmente, el cálculo se simplifica considerando que solo la primera disociación es fuerte y las demás son despreciables frente a ella. Sin embargo, algunas veces se deben tener presentes las demás especies, pues es necesario conocer cuál es la que predomina, si el pH se hace más o menos ácido o básico, mediante la adición de un ácido, o de una base fuerte.

Disoluciones reguladoras, amortiguados o *buffer*

Los conceptos anteriores conducen a importantes aplicaciones, una de las cuales son las disoluciones reguladoras o *buffer*. Estas disoluciones también se denominan amortiguadoras de pH, debido a que son disoluciones cuyo pH no varía cuando se agregan ciertas cantidades de ácido o de base fuertes.

Muchas reacciones químicas requieren que el medio acuoso en que se producen tenga un determinado pH, es decir, que la concentración de iones hidronio o hidroxilo (H^+ u OH^-) se encuentre en un rango definido. Por ejemplo, la sangre humana tiene, normalmente, un pH entre 7,3 y 7,5. Basta que ese valor varíe en un margen tan estrecho como 0,5 unidades de pH, para que la persona enferme.

Mediante un cálculo sencillo, se puede determinar que, si se añade una gota (0,05 mL) de HCl 6 mol/L a un litro de agua destilada, el pH del agua variaría en 3,6 unidades de pH: desde 7,0 hasta 3,4. Así, si la sangre humana no tuviera más resistencia que el agua destilada a las variaciones de pH, bastaría la ingestión de una pequeña cantidad de ácido (por ejemplo, beber un vaso de jugo de fruta o de bebida cola), para producir un desenlace fatal.

Afortunadamente, la sangre está protegida frente a cambios de pH: la adición de una gota de HCl 6 mol/L a un litro de sangre causa una variación de pH menor que 0,05 unidades. La sangre humana y muchos otros fluidos

biológicos están protegidos frente a los cambios serios de pH, mediante tampones.

La acción reguladora no solo se refiere a la región acídica, sino también a la básica: el pH del agua de mar, normalmente, fluctúa entre 7,9 y 8,3. El agua de mar está amortiguada por reacciones de aluminosilicatos. Este pH, levemente básico, favorece la absorción de dióxido de carbono, CO_2, desde el aire, regulando la concentración de este en la atmósfera.

Los amortiguadores son, sustancias que mantienen prácticamente constante el pH de disoluciones acuosas, debido a que reaccionan con los iones hidronio de un ácido añadido, o con los iones hidroxilo de especies básicas, neutralizándolos.

La mayoría de los amortiguadores biológicos son mezclas o especies bastante complejas. En química, se usan disoluciones simples, consistentes en una que contiene un ácido débil y su base conjugada (o la sal se forma cuando el ácido débil reacciona con una base fuerte, como por ejemplo, CH_3COOH/CH_3COONa, para acción reguladora en la región ácida). O bien, una base débil y su ácido conjugado (o la sal que se forma cuando la base débil reacciona con un ácido fuerte, como por ejemplo, NH_3/NH_4Cl, para efecto reguladora en la región básica).

Otros ejemplos de uso común en el laboratorio son:
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($K_{a2} = 2{,}46\cdot10^{-8}$, útil para pH alrededor de 7,5)
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$ ($K_{a3} = 1{,}7\cdot10^{-3}$, útil para pH alrededor de 3)

Supóngase el ejemplo del par CH_3COOH/CH_3COO^- ($Ka = 1{,}8\cdot10^{-5}$). Cuando se agrega pequeñas cantidades de ácido fuerte a la disolución amortiguador, el pH varía muy poco, debido a que los iones hidronio del ácido reaccionan con la base débil:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

Cuando se agrega una base fuerte, sus iones hidroxilo reaccionan con el ácido débil:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Como la disolución tampón contiene tanto el ácido como la base débil, se encuentra protegida frente a cambios de pH, si se añaden ácidos o bases.

pH de una disolución reguladora

En una disolución preparada añadiendo ácido acético y acetato de sodio (o ácido acético y una base fuerte para generar la sal, o bien, acetato de sodio y un ácido fuerte para generar ácido acético), se producen los equilibrios siguientes:

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Considerando que pH = – log [H$^+$] y que pK_a = – log K_a, a partir de la expresión de K_a se obtiene que:

$$[H^+] = K_a = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Es decir,

$$pH = pK_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

O, en general:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base\ conjugada]}{[Ácido\ débil]}$$ Ecuación de Henderson-Hasselbach

La misma ecuación a partir de K_b, considerando que $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ y que $K_a \cdot K_b = K_w$.

La ecuación de Henderson-Hasselbach indica que el pH de una disolución tampón lo determinan la razón de concentraciones [Base conjugada]/[Ácido débil] y la constante de equilibrio K_a:

- Cuando la razón de concentraciones es igual a uno, el pH de la disolución tampón es igual al valor de pK_a.
  Por ejemplo, K_a del ácido acético es $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, es decir, pK_a es 4,76; por lo tanto, el pH de una disolución tampón en que [Ácido débil] = [Base conjugada], para cualquier concentración es 4,76.
- Variando la razón de concentraciones, es posible cambiar el pH de la disolución tampón. Así, en el ejemplo anterior, si la razón es > 1, el pH es $< 4{,}76$. En cambio, si la razón es < 1, el pH es $> 4{,}76$.

Para efectos prácticos, se puede emplear razones de concentración entre 0,1 y 1,0. Este intervalo implica que el límite de pH en que se puede usar la correspondiente disolución tampón oscila entre valores de $pK_a \pm 1$ (en el ejemplo, entre 3,76 y 5,76).

Fuera de estos límites, la acción reguladora es demasiado débil. Por lo tanto, para obtener un buen efecto regulador, se debe buscar un par ácido débil/base conjugada cuyo pK_a sea lo más cercano posible al valor de pH requerido.

Preparación de una disolución *buffer*

Experimentalmente, una disolución tampón se puede preparar:

- Por disolución de un ácido débil y la sal de su base conjugada, como por ejemplo, CH_3COOH/CH_3COONa, para acción reguladora en la zona acídica;
- Por disolución de una base débil y la sal de su ácido conjugado, como por ejemplo, NH_3/NH_4Cl, para acción reguladora en la zona básica;
- Añadiendo el ácido débil y una base fuerte en menor cantidad, para generar la base conjugada del ácido, como por ejemplo, ácido acético e hidróxido de sodio;
- Añadiendo la base débil y un ácido fuerte en menor cantidad, para generar el ácido conjugado de la base, como por ejemplo, amoníaco y ácido clorhídrico.

– Para preparar la disolución tampón, se disuelve una determinada cantidad del ácido y de la base conjugada (C_0, concentración inicial o concentración analítica), en un determinado volumen de agua.
– Las concentraciones "analíticas" se calculan a partir de la respectiva cantidad de especie presente en la disolución (generalmente se expresa en mol/L), despreciando la interacción del ácido y de la base débiles con el agua.
– Un tratamiento riguroso debería considerar estas interacciones, para determinar las concentraciones al equilibrio. Sin embargo, en el caso de disoluciones reguladoras, generalmente, es válido considerar la concentración al equilibrio igual a la "analítica". El error que se comete es despreciable para sistemas *buffer* cuyos pH se encuentran entre 3 y 11. Fuera de este intervalo, para el cálculo se debe usar relaciones complejas, que escapan a los límites del nivel al que va dirigido este texto.

Capacidad reguladora (β)

Todo sistema tampón presenta una capacidad reguladora, que constituye su habilidad para "neutralizar" cantidades de ácido o base añadidas, sin que se altere significativamente su pH.

En el tampón CH_3COOH/CH_3COO^-, los iones hidronio provenientes de un ácido añadido, se neutralizan por reacción con CH_3COO^-, para dar CH_3COOH. Esta reacción disminuye la concentración de acetato, aumentando la de ácido acético y la razón $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$. El pH, por ser una función logarítmica, disminuye levemente.

Así, la cantidad de ácido que se puede añadir sin alterar apreciablemente el pH, dependerá de la concentración inicial de acetato, que es la especie que lo neutraliza.

La β se define como la cantidad de materia (mol) de ácido añadida (ΔA) que se requiere para producir un cambio de pH (ΔpH) de una unidad, es decir:

$$\beta = \frac{\Delta A(mol)}{\Delta pH} = \frac{d\,A}{d\,pH}$$

La capacidad reguladora (β) de disoluciones que contienen distintas razones de ácido y base conjugados se puede deducir a partir de una "curva de titulación".

Supóngase el tampón NH_3/NH_4^+ ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$). Se puede obtener la curva de titulación añadiendo ácido clorhídrico a una disolución de amoníaco, NH_3, y midiendo el pH después de cada adición. En este caso, el volumen aumenta luego de cada adición, por lo que, para calcular concentraciones, habría que hacer la correspondiente corrección por dilución.

Dicha corrección se puede evitar, si en varios recipientes se añade una cantidad fija de NH_3, cantidades crecientes de HCl y luego agua hasta un volumen final constante. Si se mide el pH de estas disoluciones y se grafica los valores obtenidos en función de la cantidad, en mol, de ácido añadido, la pendiente de la curva resultante, en cada punto, dará la β.

Al inicio y al final de la curva de titulación, la β es prácticamente cero, mientras que la pendiente (o β) es máxima en el punto de semineutralización, es decir, cuando $[NH_3] = [NH_4^+]$.

Lo correcto sería determinar la pendiente en cada punto de la curva. Sin embargo, no es fácil obtener la expresión matemática para derivar esta curva, por lo que es una buena aproximación hacerlo suponiendo que la variación de la curva entre dos puntos cercanos es lineal. Así, la pendiente se puede calcular a partir de la razón entre la diferencia de dos cantidades añadidas y la diferencia entre los respectivos valores de pH medidos (Δmol/ΔpH).

La capacidad reguladora tiene unidades de mol/pH y las concentraciones de NH_4^+ y NH_3 en cada uno de los puntos de la curva, se pueden calcular a partir de la cantidad de materia inicial de amoníaco, los mol de ácido añadido y el volumen final de la disolución, considerando la reacción de neutralización correspondiente:

$$NH_3 + HCl \leftrightarrows NH_4Cl$$

Por ejemplo, para el caso en que:

V_{NH_3} añadido = 5 mL; C_{NH_3} = 0,2 mol/L

V_{HCl} añadido = 2 mL; C_{HCl} = 0,2 mol/L   V final = 7 mL

$$\text{mol de } NH_3 = \frac{0,20 \cdot 5}{1000} = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{mol de HCl} = \frac{0,20 \cdot 2}{1000} = 0,4 \cdot 10^{-3}$$

	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Inicial	$1 \cdot 10^{-3}$		$0,4 \cdot 10^{-3}$		--
Reacciona	$0,4 \cdot 10^{-3}$		$0,4 \cdot 10^{-3}$		--
Al equilibrio	$0,6 \cdot 10^{-3}$		--		$0,4 \cdot 10^{-3}$

Por lo tanto,

$$[NH_3] = \frac{0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{7} = 0,086\, mol/L$$

$$[NH_4Cl] = [NH_4^+] = \frac{0,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{7} = 0,057\, mol/L$$

Nótese que a partir de cálculos análogos, se puede calcular las cantidades a mezclar en la preparación de una disolución tampón. Además, una vez obtenidas las concentraciones de ácido y base conjugada, se puede calcular el pH del tampón. En este caso:

$$pH = pKa + \log = \frac{0,086}{0,057} = 9,44$$

Medición de PH

Existen formas alternativas para medir el pH. El uso de una u otra, depende de la precisión requerida y del tiempo disponible para la medición.

Hay papeles que contienen colorantes que varían su color según la acidez, o basicidad, de la disolución con que se humedecen.

El papel tornasol es un tipo de papel que permite determinar únicamente si una disolución es ácida o básica, ya que presenta coloración roja en medio ácido y azul en medio básico. Es decir, usando este papel solo es posible saber si una disolución tiene pH mayor o menor que 7.

El papel pH universal, en cambio, presenta distintas tonalidades dentro de un color y, además, distintos colores, por lo que, según las condiciones de fabricación, permite determinar valores de pH con incertezas de hasta ± 0,1 unidades de pH, aunque lo más común es el uso de papel con ± 0,5 unidades de incerteza.

En todo caso, la determinación se hace por comparación visual de colores y tonos del papel humedecido con la disolución problema, con respecto a los colores de una escala calibrada, que proporciona el fabricante.

El método más preciso para medir pH es el uso de un instrumento denominado pH-metro (peachímetro). Este tipo de instrumento mide la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y uno de referencia.

El electrodo de trabajo más común para este efecto es el electrodo de vidrio, que tiene una membrana sensible a la concentración de H^+ en disolución. Así, al variar $[H^+]$, su potencial varía y, como se mide con respecto a un electrodo de referencia, cuyo potencial permanece inalterado, se produce una variación de la diferencia de potencial.

Esta diferencia se puede relacionar con el correspondiente valor de pH. De allí que estos instrumentos, a pesar de medir diferencias de potencial, entregan valores en unidades de pH.

En la actualidad existe una gran variedad de modelos de este instrumento, aunque su principio de funcionamiento es el mismo. Hay pH-metros de lectura digital y hasta del tamaño de un lápiz, aunque todavía son muy comunes los que tienen una escala graduada, en la que se debe hacer una lectura visual. Las incertezas alcanzan valores tan pequeños como ± 0,001 unidades de pH.

Se debe calibrar estos instrumentos antes de su uso, es decir, se debe utilizar disoluciones tampón de pH exactamente conocido, para ajustar la lectura al valor correspondiente. De este modo, se asegura una lectura exacta.

Además, debe cuidarse que no se seque la membrana del electrodo de vidrio, ya que su daño es irreversible. Tampoco se debe modificar la composición del electrodo de referencia. Para prevenir estos efectos, los electrodos se mantienen siempre sumergidos en una disolución, jamás se almacenan al aire. Según el modelo, el fabricante recomienda la disolución más apropiada, aunque lo más común es guardarlos dentro de una disolución saturada de KCl, levemente acidulada con HCl.

Nota: Es importante destacar en este capítulo, que el agua destilada y el agua desionizada no son neutras, es decir, su pH no es 7,0, ya que, fruto del proceso de purificación al que se someten, no se cumple el equilibrio iónico del agua pura. En otras palabras, el agua destilada y el agua desionizada no contienen una gran cantidad de especies que interfieren en muchas reacciones y análisis químicos, pero, estrictamente, no constituyen “agua químicamente pura”.

Parte experimental

Preparación de una disolución patrón secundario, por dilución

- Se calcula el volumen de HCl ~ 1 mol/L o ~ 2 mol/L que se requiere para preparar 250 mL de HCl 0,2 mol/L (la concentración real del HCl se determina midiendo su densidad, una sola vez, para todo el curso).
- Cuando es posible, se mide el volumen con una pipeta volumétrica o aforada (volúmenes enteros como 1, 5, 10, 20, 25 mL, etc.). De lo contrario, se utiliza una pipeta graduada o una bureta.
- Se traspasa la alícuota al matraz de aforo en que se va a hacer la dilución, dejando escurrir lentamente el líquido.
- Con la piseta, se añade agua destilada hasta cerca del aforo del matraz. Posteriormente, se enrasa, añadiendo el agua necesaria con una pipeta, o con un gotario.
- Se tapa el matraz y se homogeneiza muy bien la disolución.
- Se rotula (en un laboratorio no puede haber recipientes cuyo contenido se desconoce).

Determinación de la concentración de una disolución de HCl por:

Medición de densidad

- En una probeta de 250 mL, se mide la densidad de la disolución con areómetro.
- Se busca la concentración de HCl en la tabla de densidad vs concentración de HCl (no olvidar el uso de cifras significativas, ni el procedimiento para interpolación, cuando sea necesario).

Medición de pH

- En un vaso de precipitado de 100 mL, se pone un volumen de la disolución de HCl y se mide el pH en un pH-metro (el profesor da las indicaciones necesarias para la calibración y uso de este instrumento).
- Se anota el pH y se calcula la molaridad de la disolución.
- De este modo, es posible comparar los valores obtenidos a partir del cálculo, según la dilución realizada, con el valor obtenido experimentalmente (valor real) y, además, comparar los resultados obtenidos por dos métodos que permiten determinar la concentración de una disolución ácida.

Capacidad reguladora de una disolución tampón CH_3COOH/CH_3COO^-

– Se toman alícuotas de 10,0 mL de disolución patrón de acetato de sodio (CH_3COONa ~ 0,2 mol/L; en la etiqueta deberá estar rotulada la concentración exacta).
– A cada una de las alícuotas anteriores se añade las cantidades de HCl ~ 0,2 mol/L (concentración exacta determinada midiendo la densidad de la disolución o su pH) y de agua señaladas, para preparar las disoluciones de la tabla siguiente:

Preparación de disoluciones para curva de titulación de acetato

Disolución N°	Volumen CH_3COONa ~ 0,2 mol/L (mL)	Volumen HCl ~ 0,2 mol/L (mL)	Volumen H_2O (mL)
1	10,0	0,0	10,0
2	10,0	1,0	9,0
3	10,0	2,0	8,0
4	10,0	4,0	6,0
5	10,0	4,5	5,5
6	10,0	5,0	5,0
7	10,0	5,5	4,5
8	10,0	6,0	4,0
9	10,0	8,0	2,0
10	10,0	10,0	0,0

– Se homogeneiza bien las disoluciones y luego se mide su pH.
– Se realiza los cálculos necesarios para construir la "curva de titulación" y la CT en función de los mol de HCl añadidos.

Nota: Esta última experiencia se realiza entre tres grupos de trabajo y, si no alcanza el tiempo, se continúa en la sesión de laboratorio siguiente.

Determinación de acidez total de muestras de suelo

– Se ponen aproximadamente 50 g de muestra de suelo, en un vaso de precipitado de 500 mL.
– Se añade agua destilada hasta aproximadamente 200-250 mL.

- Se agita durante 5-10 minutos con una bagueta.
- Se deja decantar y se mide el pH del líquido sobrenadante, con papel pH universal o con pH-metro (si es necesario, filtrar por gravedad el líquido sobrenadante, antes de medir el pH).
- Se busca en tabla el uso adecuado para plantación en este tipo de suelo.

Ejercicios

1. Calcule el% m/v de una disolución de $NiCl_2$ preparada disolviendo 5 g de la sal y aforando a 250 mL.

2. Calcule el% m/m de una disolución de $MgSO_4$ que se preparaó disolviendo 10 g de la sal con 300 g de agua.

3. Se prepara una disolución de NaOH al 28% m/m y se mide su densidad, encontrándose un valor de 1,301 g/mL:
   a. Calcule la molaridad y la molalidad de la disolución.
   b. ¿Cómo prepara 500 mL de disolución de NaOH 0,01 mol/L a partir de la disolución anterior?

4. Calcule la molaridad de una disolución de H_2SO_4 que se prepara diluyendo a 250 mL una alícuota de 20 mL de disolución de H_2SO_4 al 98% m/m, cuya densidad es 1,84 g/mL.

5. Calcule el pH y el pOH de las siguientes disoluciones e indique, en cada caso, si corresponde a disolución ácida, básica o neutra:
   a. Ácido benzoico, C_6H_5COOH 0,1 mol/L ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$)
   b. Amoníaco, NH_3 0,1 mol/L ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$)
   c. Ácido cianhídrico, HCN 0,25 mol/L ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$)
   d. Disolución de H_3A 0,5 mol/L ($K_{a1} = 1,7 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 2,46 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 8,1 \cdot 10^{-13}$; suponga que la segunda y tercera disociación son débiles)

6. ¿Cuál es el valor de K_a de un ácido débil cuya disolución 0,1 mol/L tiene pH 4,6?

7. ¿Cuál es el pH de una disolución tampón que es 0,1 mol/L en ácido acético y 0,1 mol/L en acetato de sodio? ¿Y el de una disolución que es 1 mol/L en ácido acético y 1 mol/L en acetato de sodio? ¿Qué puede predecir acerca

de la capacidad reguladora de cada una de estas disoluciones? ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

8. Un vino artesanal contiene 1,20% v/v de metanol. Calcular el volumen de vino que se debe tomar para preparar 300 mL de disolución 0,30% v/v.

9. Algunas bebidas gaseosas contienen ácido fosfórico (ortofosfato (VI) de hidrógeno, H_3PO_4) en su composición. Determine la densidad de una bebida cuya concentración en ácido fosfórico 85,00% m/m y 14,74 M.

10. El componente activo del cloro comercial es el hipoclorito de sodio, NaClO. Se toma 40,0 mL de una muestra de cloro comercial y se diluye hasta 100 mL, obteniéndose una disolución 2,00% m/v de NaClO. Calcule la concentración molar de NaClO en el cloro comercial.

Capítulo 11
Análisis volumétrico

ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

Objetivos

Conocer y aplicar:
Conceptos y cálculos relacionados con el análisis volumétrico.
La técnica y los conceptos relacionados con la valoración de disoluciones.
La técnica y los conceptos relacionados con la valoración ácido-base.

Análisis volumétrico

El análisis volumétrico es una técnica cuantitativa en que la medición de volúmenes, como la masa en gravimetría, es la operación fundamental. A partir del volumen medido, es posible determinar la concentración de una especie que reacciona cuantitativamente con otra, cuya composición se conoce.

La operación que se realiza se denomina volumetría, valoración, estandarización, titulación o titración.

Al igual que el análisis gravimétrico, el análisis volumétrico se basa en la estequiometría de una reacción química. Así, en volumetría, según el tipo de reacción en que se basa el análisis, se habla de valoración ácido-base, valoración red-ox, valoración complexométrica o valoración de precipitación.

Los siguientes son algunos ejemplos de reacciones comúnmente utilizadas en análisis volumétrico:

Precipitación:

$$Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows AgCl(s)$$

Complejamiento:

$$Ca^{2+} + EDTA \leftrightarrows [CaEDTA]^{2+}$$

Red-ox:

$$5Fe^{3+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrows 5Fe^{2+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Ácido-base:

$$OH^- + H^+ \leftrightarrows H_2O$$
$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrows CH_3COO^- + H_2O$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows CO_2 + H_2O$$

Nótese que en estas ecuaciones se han obviado los contraiones presentes en las disoluciones, debido a que no participan directamente en las respectivas reacciones de valoración.

A diferencia del análisis gravimétrico, en el análisis volumétrico la composición investigada se calcula a partir de la cantidad de valorante que reacciona con la especie que se valora ("valorado"): de este modo, cuando reaccionan cantidades equivalentes, es posible calcular la cantidad de analito que había en la muestra.

La operación de valoración se realiza utilizando una bureta, previamente ambientada, que se llena con disolución de valorante. En un matraz Erlenmeyer, se pone una alícuota de valorado y unas gotas, o unos cristales, de indicador. El valorante se añade desde la bureta, mientras se agita circularmente, para homogeneizar.

Se requiere conocer la concentración de una disolución a partir de otra que se conoce, por lo que es ideal disponer de una disolución patrón primario. Sin embargo, cuando las características de la muestra no permiten el uso de una disolución patrón primario, se utiliza un patrón secundario, cuya concentración se conoce a partir de otra determinación experimental previa (medición de densidad o, principalmente, valoración con otra disolución de concentración conocida).

Las alícuotas pueden ser sólidas o líquidas. En el primer caso, se miden en balanza analítica y, en el segundo, con pipetas aforadas o volumétricas, ya que estos son los instrumentos que permiten medir de la manera más exacta y precisa las cantidades de masa o volumen que se utiliza.

A medida que se agrega disolución desde la bureta, el valorante reacciona con el valorado que se encuentra en el Erlenmeyer, hasta que se igualan los equivalentes. En este instante, se dice que se ha alcanzado el punto de equivalencia de la valoración. Sin embargo, solo cuando las disoluciones son coloreadas es posible advertir ese momento. Cuando las disoluciones son incoloras, o en el punto de equivalencia no se produce algún cambio físico apreciable, se recurre al uso de indicadores.

El indicador es una especie que sufre un cambio visible (como por ejemplo, color) en las cercanías del punto de equivalencia, lo cual permite advertir ese momento y detener la adición de valorante (punto final), para medir el volumen consumido en la reacción.

En la medida en que el punto final (cambio de color, etc., experimental) sea más cercano al punto de equivalencia ("igualación" de equivalentes, teórico), menor será el error de valoración. De todos modos, es muy difícil que estos puntos coincidan, por lo que para cada tipo de valoración se debe buscar el indicador más adecuado, con el fin de minimizar este error, que es inherente al método.

Por ejemplo, en valoraciones ácido-base se utilizan indicadores que tienen distinta coloración en función del pH. Así, según el pH calculado o estimado para el punto de equivalencia, se elige el indicador cuyo intervalo de viraje incluya ese valor. Si, según este criterio, hay dos indicadores útiles, se elige aquel cuyo cambio de color sea más evidente al ojo humano. En la tabla, se presentan algunos de los indicadores ácido-base más utilizados y sus características.

Indicadores ácido-base

Indicador	Intervalo de viraje	Cambio de color
Fenoftaleína	8,0 – 10,0	Incoloro – rosado
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	Amarillo – azul
Rojo fenol	6,4 – 8,0	Amarillo – rojo
Naranja de metilo	3,1 – 4,4	Rojo – anaranjado
Azul de timol	1,2 – 2,8	Rojo – amarillo

En las valoraciones ácido-base se utilizan disoluciones de ácido o de base fuerte como valorantes, para asegurar que la reacción sea cuantitativa (el equilibrio se desplaza completamente hacia los productos).

En estos casos, los valorantes más comunes son HCl (ácido fuerte) y NaOH (base fuerte), los cuales, por su bajo costo y disponibilidad, son apropiados para la valoración de bases o de ácidos. No obstante, el inconveniente que presentan es que ninguno de ellos es patrón primario, por lo que deben ser "valorados", es decir, se debe determinar experimentalmente su concentración al momento de usarlos.

Otra consideración experimental importante de destacar es que "el orden de los factores no altera el producto". En este ámbito, esta frase significa que se puede poner en la bureta una disolución patrón y, en el Erlenmeyer, la disolución que contiene el analito, o viceversa. Es decir, no importa si la disolución patrón está en la bureta o en el matraz Erlenmeyer.

Para efectos del cálculo posterior, lo importante es medir exactamente la alícuota que se pone en el Erlenmeyer y el volumen consumido en la bureta, teniendo claro cuál es el volumen de disolución patrón y cuál el de la disolución problema.

De aquí que los términos valorante y valorado no siempre se refieren a agente valorante y a analito, sino más bien al reactivo que está en la bureta y al que se encuentra en el Erlenmeyer, respectivamente.

Para decidir cuál disolución colocar en la bureta y cuál en el Erlenmeyer, se debe considerar diversos aspectos como, por ejemplo, cantidades disponibles, características de las disoluciones, cambio de color más fácil de apreciar, etcétera. Obviamente, el uso de alícuotas sólidas determina que estas se coloquen en el Erlenmeyer.

Es fundamental tener presente, además, que la incerteza de una medición de volumen en bureta se minimiza si la lectura efectuada se encuentra en el intervalo comprendido entre 20 y 80% del volumen total de la bureta (entre 10,0 y 40 mL, para una bureta de 50 mL; entre 5,0 y 20,0 mL, para una bureta de 25 mL).

De lo anterior se desprende que se debe buscar las condiciones para que el volumen gastado no sea muy pequeño ni muy grande. En algunos casos, bastará tomar una alícuota de mayor o menor cantidad. De no ser posible, se comete menos error diluyendo correctamente la disolución que se encuentra muy concentrada, que gastando volúmenes muy grandes o muy pequeños.

Cálculos relacionados

Supóngase la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte:

$$OH^- + H^+ \leftrightarrows H_2O$$

estrictamente, por ejemplo, $NaOH + HCl \leftrightarrows NaCl + H_2O$

La reacción es 1:1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base para formar el producto, lo cual significa que en el punto de equivalencia los mol de OH^- que reaccionan son iguales a los mol de H^+:

$$\text{mol de ácido} = \text{mol de base}$$

En términos generales:

mol de valorante = mol de valorado

Los mol que reaccionan se encuentran en un determinado volumen de una disolución, por lo que:

$$\text{volumen}_{\text{valorante}} \cdot M_{\text{valorante}} = \text{volumen}_{\text{valorado}} \cdot M_{\text{valorado}}$$

Es decir:

$$volumen_{valorante}\,[\text{L (o mL)}]\cdot\frac{mol_{valorante}}{1L\text{ (o 1000 }mL)}\quad volumen_{valorado}\,[L\ (o\ mL)]\cdot\frac{mol_{valorado}}{1L\text{ (o 1000 }mL)}$$

De este modo, conociendo el volumen de valorante y de valorado utilizados para que se cumpla esta condición (valoración hasta el punto de equivalencia o final), y conociendo la concentración de la disolución patrón, la única incógnita es la concentración de la disolución analizadas.

Por ejemplo, ¿cuál es la molaridad de una disolución de NaOH cuya valoración se realizó con HCl 0,1012 mol/L, si 25,0 mL del ácido requieren 28,76 mL de la disolución de NaOH para su neutralización?

$$25\text{ mL}_{HCl} \cdot 0{,}1012\text{ M}_{HCl} = 28{,}76\text{ mL}_{NaOH} \cdot \text{M}_{NaOH}$$

$$M_{NaCH} = 0{,}0880\ mol/L$$

Análogamente, si se utiliza una alícuota sólida y se conoce la masa molar del sólido:

$$V_{valorante}[L] \cdot M_{valorante} = \frac{masa_{valorado}[g]}{Masa\ molar_{valorado}}$$

O bien,

$$V_{valorante}[mL] \cdot M_{valorante} = \frac{masa_{valorado}[mg]}{Masa\ molar_{valorado}}$$

Por ejemplo, ¿cuál es la molaridad de una disolución de NaOH cuya valoración se realizó con un ácido patrón primario (HA, M = 204,23 g/mol), si la neutralización de una alícuota de 0,4119 g de este consumió 21,66 mL de la disolución de NaOH?

Reacción de valoración:

$$NaOH + HA \leftrightarrows NaA + H_2O$$

$$21{,}66\,mL \cdot M_{NaOH} = \frac{411{,}9}{204{,}23\ g/mol}$$

$$M_{NaOH} = 0{,}0931\ mol/L$$

Cuando la reacción de valoración no es 1:1, el cálculo es algo menos sencillo. Es imprescindible conocer la reacción de valoración, para considerar la estequiometría en el momento de realizar los cálculos, es decir, multiplicar la cantidad de materia (mol) que reacciona en cada caso por el factor que corresponda.

Debido a ello, en el cálculo volumétrico era más útil trabajar con equivalentes y, por lo tanto, con masas equivalentes.

$$C = \frac{Masa\ Equivalente}{V\ [L]} = \frac{Masa\ [g]}{Peso\ Equivalente \cdot V} = \frac{Masa\ [g]}{\frac{Masa\ Molar}{factor} \cdot V} = \frac{Masa\ [g]}{Masa\ Molar \cdot V} \cdot factor$$

En el caso de las valoraciones ácido-base, el factor se calcula contabilizando los mol de H^+ que se intercambia por mol de ácido o base.

Por ejemplo:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

El factor para HCl es 1 (por cada un mol de HCl se libera un protón), al igual que para NaOH

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

El factor para H_2SO_4 es 2 (por cada mol de ácido se liberan 2 protones) y para NaOH es 1, ya que por cada mol de NaOH se consume 1 mol de protones.

$$H_3PO_4 + 3\ NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3\ H_2O$$

El factor para H_3PO_4 es 3 y para NaOH 1.

¿Cuál es la concentración de una disolución de ácido sulfúrico, H_2SO_4, si una alícuota de 25,00 mL de este requiere 28,50 mL de NaOH 0,1077 mol/L para su neutralización completa?

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

$$V_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4} \cdot factor_{H_2SO_4} = V_{NaOH} \cdot M_{NaCH} \cdot factor_{NaOH}$$

$$25{,}00\ mL \cdot M_{H_2SO_4} \cdot 2 = 28{,}50\ mL \cdot 0{,}1077\ mol/L \cdot 1$$

$$M_{H_2SO_4} = 0{,}0614\ mol/L$$

El cálculo a partir de alícuotas sólidas permite establecer estas situaciones. Por ejemplo, ¿cuál es la concentración de una disolución de HCl, si una alícuota de 0,5067 g de carbonato de sodio, Na_2CO_3 (patrón primario, M = 105,99 g/mol), consume 27,86 mL del ácido para su neutralización completa?

Reacción de valoración:

$$2\ HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$V_{HCl} \cdot M_{HCl} = \frac{Masa_{Na_2CO_3}[g]}{Peso\ Equivalente_{Na_2CO_3}} = \frac{Masa_{Na_2CO_3}[g]}{\frac{Masa\ Molar_{Na_2CO_3}}{factor}} = \frac{Masa_{Na_2CO_3}[g] \cdot 2}{Masa\ Molar_{Na_2CO_3}}$$

$$M_{HCl} = \frac{0{,}5067\ g \cdot 2}{0{,}02786\ L \cdot 105{,}99\ g/mol} \quad 0{,}3432\ mol/L$$

O bien,

$$M_{HCl} = \frac{506{,}7\ g \cdot 2}{27{,}86\ mL \cdot 105{,}99\ g/mol} \quad 0{,}3432\ mol/L$$

Parte experimental

Preparación de un patrón primario, por dilución

Se prepara 100 mL de disolución aproximadamente 0,1 mol/L de biftalato de sodio o de potasio.

– Se calcula la masa de biftalato necesaria para preparar la disolución 0,1 mol/L.
– Se pesa, por diferencia, alrededor de la cantidad necesaria de biftalato, en la balanza analítica o semianalítica. Para pesar por diferencia, se coloca el matraz de aforo con un embudo en el mesón, junto a la balanza. En la balanza se pesa el recipiente que contiene el sólido (pesasales o pesafiltro). Luego, sin tocar el pesasales con las manos, se vierte una cantidad de sólido al matraz y se vuelve a pesar. Así sucesivamente, hasta sacar una cantidad cercana a la deseada.
– Se agrega agua destilada al matraz, lavando muy bien el embudo. Se sigue agregando agua, agitando circularmente el matraz, hasta disolver por completo la sal.
– Se agrega más agua, hasta alrededor de 1 cm antes del aforo y se deja reposar para que escurra el líquido de las paredes.
– Se afora o enrasa, agregando agua, gota a gota, con un gotario o una pipeta.
– Se tapa el matraz y se homogeneiza la disolución.

De esta manera, se conoce exactamente la cantidad de soluto que contiene el volumen de disolución preparada, por lo que es posible calcular su concentración exacta, considerando que el sólido empleado es una sal de alta pureza, que cumple con los requisitos de patrón primario.

Preparación y valoración de un patrón secundario

Se prepara 250 mL de disolución de NaOH aproximadamente 0,1 mol/L.

- Se calcula la masa de NaOH necesaria para preparar la disolución 0,1 mol/L.
- Se pesa una cantidad de NaOH cercana a la calculada, en balanza granataria o digital (no tiene sentido mayor precisión) y se disuelve en el volumen proyectado.

Para conocer la concentración de la disolución de NaOH se debe recurrir a alguna técnica adecuada. En este caso, se utilizará la disolución patrón primario preparada en la etapa anterior, para valorar la disolución de hidróxido de sodio:

- En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se pone una alícuota de 10 o 25 mL de disolución de biftalato.
- Se añade un poco de agua destilada y 1-2 gotas de fenoftaleína.
- Se llena una bureta (previamente ambientada) con la disolución de hidróxido de sodio y se realiza una valoración "exploratoria" (para estimar el volumen a gastar).
- Se repite la operación con una nueva alícuota, añadiendo rápidamente un volumen unos 2-3 mL inferior al consumido en la valoración exploratoria, y luego, gota a gota, hasta encontrar el volumen necesario para determinar el punto final (viraje del indicador).
- Se repite la operación anterior hasta obtener dos volúmenes de valorante consumido que no difieran entre sí en más de ± 0,2 mL.

De esta manera, se puede calcular la concentración de la disolución de NaOH, que constituirá un patrón secundario, con el cual se puede determinar la concentración de ácido en cualquier otro tipo de muestra.

Determinación de ácido en productos comerciales

Se determina el contenido de ácido acético en vinagre (alícuota líquida) y en mayonesa (alícuota sólida).

Ácido acético en vinagre

- Se toma una alícuota de 10 mL de vinagre comercial y se diluye en matraz aforado de 100 mL, con agua destilada.
- Se mide una alícuota de 25,0 mL de disolución diluida de vinagre y se coloca en un matraz Erlenmeyer.
- Se añade 30-50 mL de agua destilada y 1-2 gotas de fenoftaleína.
- Se llena una bureta (previamente ambientada) con la disolución de hidróxido de sodio y se realiza una valoración "exploratoria" (para estimar el volumen a gastar).
- Se repite la operación con una nueva alícuota, añadiendo rápidamente un volumen unos 2-3 mL inferior al consumido en la valoración exploratoria, y luego, gota a gota, hasta encontrar el volumen necesario para determinar el punto final (viraje del indicador).
- Se repite la operación anterior hasta obtener dos volúmenes de valorante consumido que no difieran entre sí en más de ± 0,2 mL.

Ácido acético en mayonesa

- Se mide una alícuota de alrededor de 20 g de mayonesa y se coloca en un matraz Erlenmeyer.
- Se añade unos 100 mL de agua destilada y unos 5-10 mL de etanol, para disolver la muestra.
- Se añade 1-2 gotas de fenoftaleína.
- Se llena una bureta (previamente ambientada) con la disolución de hidróxido de sodio y se realiza una valoración "exploratoria" (para estimar el volumen a gastar).
- Se repite la operación con una nueva alícuota, añadiendo rápidamente un volumen unos 2-3 mL inferior al consumido en la valoración exploratoria, y luego, gota a gota, hasta encontrar el volumen necesario para determinar el punto final (viraje del indicador).
- Se repite la operación anterior hasta obtener dos volúmenes de valorante consumido que no difieran entre sí en más de ± 0,2 mL.

Ejercicios

1. Indique cómo prepararía 500 mL de H_2SO_4 0,22 mol/L a partir de H_2SO_4 concentrado (18,0 mol/L), si lo va a utilizar para valorar NaOH ~ 0,1 mol/L, usando fenoftaleína como indicador (neutralización completa).

2. Se estandariza una disolución de NaOH con H_3PO_4, según la reacción:

$$H_3PO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2\ H_2O$$

¿Cuál es la concentración de la disolución de NaOH, si se gastan 40,07 mL para neutralizar una alícuota de 25,0 mL del ácido 0,4281 mol/L?

3. ¿Cuál es la concentración de una disolución de HCl, si se consume 24,5 mL de ella para neutralizar completamente 0,5126 g de carbonato de sodio, Na_2CO_3?

4. En la valoración del ácido acético de una alícuota de 10 mL de vinagre, se consume 21,3 mL de NaOH 0,2918 mol/L. Exprese la concentración de ácido acético en el vinagre, en porcentaje m/v y en g/L.

5. Se disuelve una alícuota de 3,0189 g de mayonesa con unos 100 mL de agua y, posteriormente, se valora el ácido acético presente en la muestra, consumiéndose 21,3 mL de NaOH 0,0917 mol/L. ¿Cuál es el porcentaje m/m de ácido acético en la mayonesa?

6. Se valora el ácido láctico ($CH_3CHOCOOH$) contenido en una alícuota de 25,0 mL de leche, encontrándose un consumo de 13,3 mL de NaOH 0,1172 mol/L. Sabiendo que la densidad de la leche es 1,031 g/cm^3, calcule el porcentaje m/m de ácido láctico en la muestra.

7. Se desea determinar la acidez de un vinagre comercial que acaba de salir al mercado. Para esto, se toma una alícuota de 25 mL del vinagre y diluye en un matraz de aforo de 250 mL, usando agua destilada. De esta disolución, se toma una alícuota de 20 mL y se añade 2 gotas de fenoftaleína y valora con NaOH 0,097 mol/L, gastando 22,5 mL. Determine la acidez del vinagre en porcentaje m/v; teniendo en cuenta que el componente activo del vinagre es el ácido acético (M = 60 g/mol).

Capítulo 12

Espectros de absorción y análisis espectrofotométrico

ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO

Objetivos

Conocer y aplicar:
Aspectos generales acerca del espectro electromagnético.
Conceptos de absorción y leyes que la gobiernan.
La determinación de espectros de absorción.
El análisis espectrofotométrico.
La elaboración de gráficos y utilización de curvas de calibrado.

Absorción de la luz

La absorción de luz por parte de la materia es una propiedad muy utilizada para realizar análisis químico en forma rápida, exacta y económica.

El arcoíris, que se observa cuando el sol alumbra una gran cantidad de gotas de agua suspendidas en la atmósfera, corresponde a la descomposición de la luz blanca en los diferentes colores que la constituyen.

Esta situación se puede reproducir en el laboratorio, si se utiliza, como fuente de luz blanca, una ampolleta y, como elemento dispersor, un prisma.

¿Por qué el ojo humano aprecia objetos de diferentes colores? Cuando la luz visible interactúa con la materia, parte de la energía es absorbida por el objeto y parte es transmitida por él. Así, si se ve una hoja de color verde, quiere decir que la hoja transmite la energía del verde y absorbe la energía correspondiente al resto de los colores.

Esta absorción de energía por parte de un objeto depende de la naturaleza de la sustancia responsable de la absorción y de la concentración de la misma

en el objeto. Así, existe una relación entre la identidad de una sustancia y un espectro de absorción característico para ella, lo que permite realizar un análisis cualitativo.

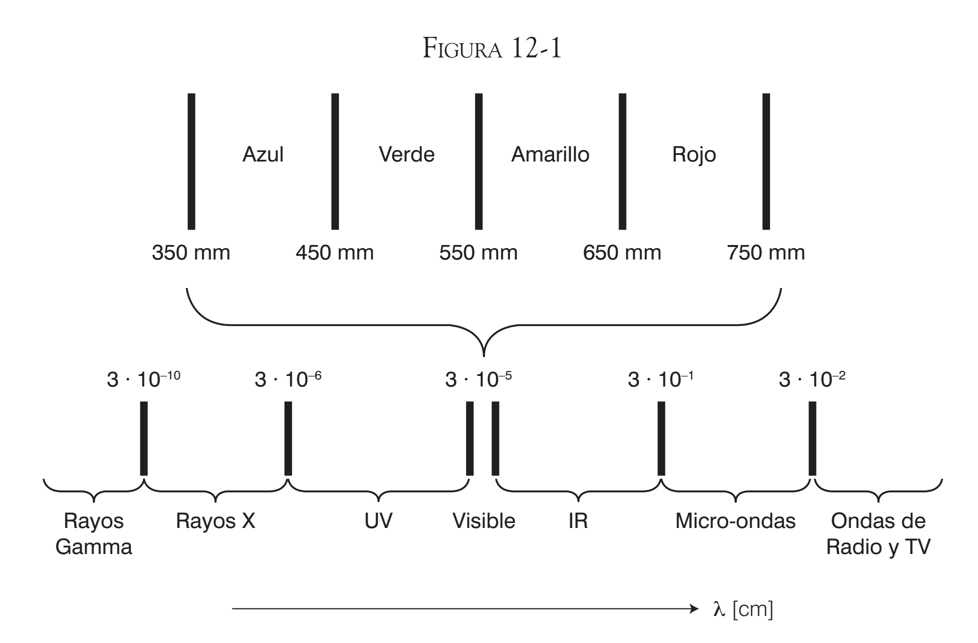
También existe una relación entre el grado de absorción de una sustancia y la concentración de la misma en una disolución, por lo que se puede efectuar un análisis cuantitativo.

Espectro electromagnético

La luz visible es una forma de radiación electromagnética y representa una fracción muy pequeña de las longitudes de onda del espectro electromagnético. La fracción de longitudes de onda que detecta el ojo humano comprende solo desde 350 nm (luz azul/violeta) hasta 750 nm (luz roja). Los demás colores del arcoíris están incluidos dentro de este intervalo.

Las longitudes de onda que no pertenecen a la región del visible corresponden a la luz ultravioleta (UV), infrarroja (IR), rayos X, microondas y ondas de radio y televisión.

FIGURA 12-1

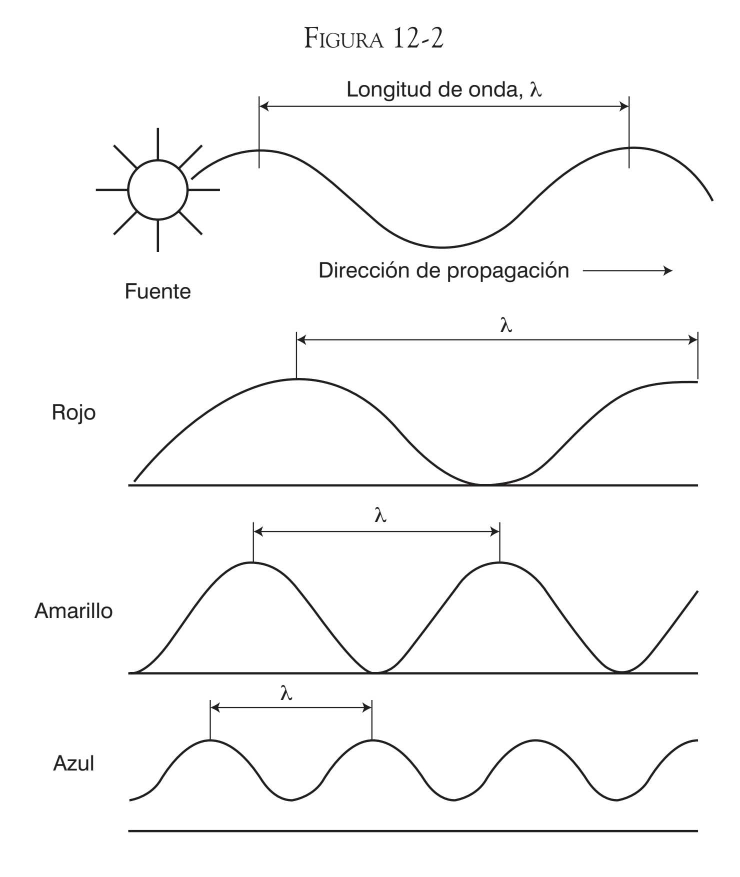


Parámetros relacionados con la radiación electromagnética

Longitud de onda, λ

Si la luz se considera como ondas que se propagan repetidamente, la distancia entre un punto de una onda y el mismo punto de la onda siguiente, es una constante que se denomina longitud de onda, λ.

FIGURA 12-2



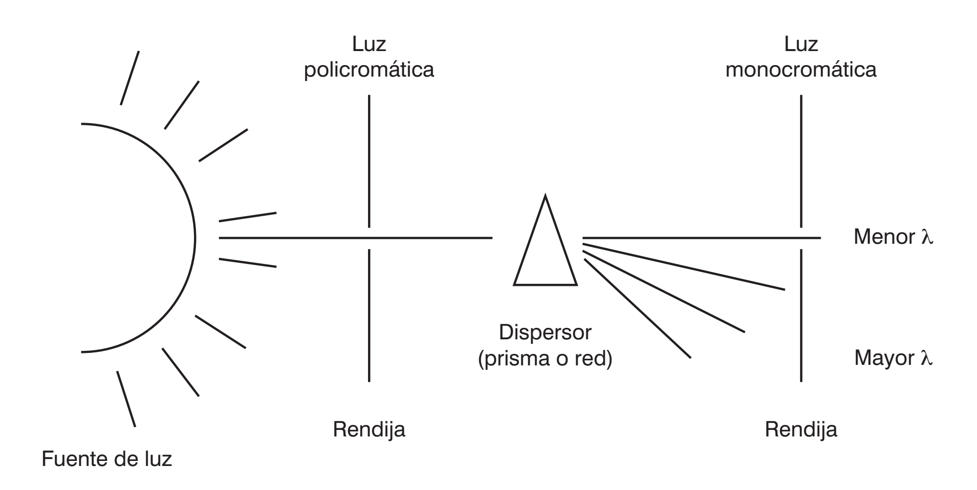
Como la longitud de onda es una distancia entre dos puntos, se expresa en unidades de longitud, es decir, m, cm, mm, nm, Å, etcétera.

Conversión:

1 nm = 10^{-7} cm; 1 nm = 10^{-9} m; 1 Å = 10^{-8} cm; 1 Å = 10^{-10} m

Así, cada color posee una longitud de onda (λ) característica asociada a él. Por lo tanto, la luz blanca posee el conjunto de las longitudes de onda de los colores que la componen. A esta luz compuesta por diferentes λ se la denomina luz policromática y da origen a un espectro continuo, cuando se difracta a través de un prisma.

FIGURA 12-3



Frecuencia, *v*

La frecuencia de una radiación se define como el número de ondas o ciclos que pasan por un determinado punto, en un segundo. Se expresa en ciclos · s^{-1}.

La longitud de onda (λ) y la frecuencia (*v*) de una radiación se relacionan según:

$$c = \lambda \cdot v$$

donde, *c* es la velocidad de la luz en el vacío. Para cualquier longitud de onda, la velocidad a la que se propaga la luz, *c*, en el vacío, es la misma: 3,00 · 1010 cm/s.

Como la velocidad de la luz es constante, para una longitud de onda pequeña, el número de ondas que pasa por un punto es mayor que para una longitud de onda grande.

La energía de la radiación está dada por la relación:

$$E = h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

donde *h* es la constante de Planck = $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg · s/fotón.

Interacción de la luz con la materia

Tal como se mencionó previamente, al incidir luz sobre la materia, parte de esa luz será transmitida, mientras que el resto será absorbida por la materia.

La absorción de energía luminosa por un compuesto implica:

- Transferencia de electrones desde orbitales en el estado fundamental, a orbitales desocupados de mayor energía (transiciones electrónicas).
- Transiciones vibracionales, en las cuales las moléculas pasan desde un estado vibracional a otro.

La energía requerida para producir transiciones electrónicas es mayor que para las vibracionales. Así, la región del espectro electromagnético necesaria para producir distintas transiciones es también diferente: cuando la materia absorbe luz UV o visible, se producen transiciones electrónicas, mientras que la luz IR, de menor energía, produce solo transiciones vibracionales.

Espectros de absorción atómicos y moleculares

En una muestra compuesta por átomos, únicamente son posibles transiciones electrónicas; en cambio, en las moléculas, donde los átomos se enlazan unos a otros, los niveles vibracionales se superponen con los niveles electrónicos.

Una longitud de onda determinada es absorbida si existe una transición energética que corresponda a esa energía. Así, en el caso de los átomos, solo son absorbidas unas pocas longitudes de onda, debido a que existen unas pocas transiciones posibles, mientras que en el caso de las moléculas, hay muchas transiciones posibles, por lo que se absorbe un intervalo de longitudes de onda.

Así, se registra un espectro de absorción (gráfico o curva de absorbancia en función de la longitud de onda), en el caso de los átomos se obtiene solo un espectro de líneas (hay absorción solo a algunas λ), mientras que para las moléculas se obtiene un espectro continuo, o de bandas, debido a que hay muchas transiciones posibles, como ocurre, por ejemplo en el caso de la clorofila.

Las longitudes de onda en las cuales la absorbancia es máxima, $\lambda_{máx}$, se informan como el centro de la absorción y constituyen las longitudes de onda más adecuadas para realizar análisis cuantitativo de una muestra.

La λ_{max} se determina midiendo la absorbancia de la muestra a diferentes longitudes de onda (trazado de espectro de absorción) y es característica para cada sustancia, por lo que se utiliza como criterio de identificación (análisis cualitativo).

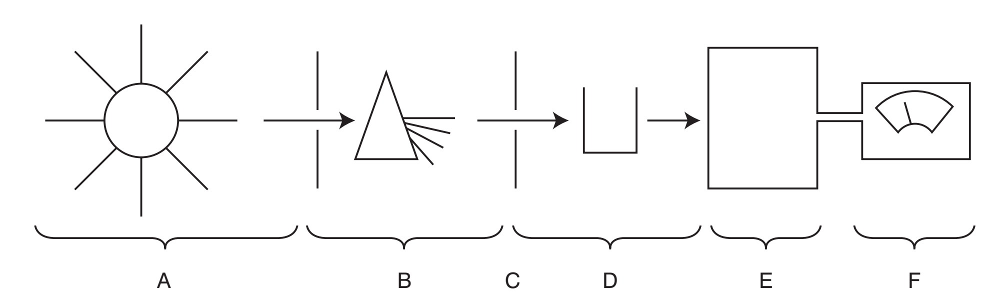
A la λ_{max} de una especie puede haber absorción por parte de otras especies presentes en la misma disolución. Debido a esto, y teniendo presente que las absorciones son aditivas, las absorciones indeseadas deben restarse para cada medición. Esto se logra utilizando una "disolución blanco", para ajustar el cero del instrumento antes de cada medición. El "blanco" es una disolución que contiene todos los componentes de la muestra, excepto la especie que se quiere determinar.

Espectrofotometría molecular

La considerable diferencia entre la absorción atómica y la molecular hace que las técnicas y los instrumentos diseñados para estudiar una u otra difieran también significativamente. En el curso o nivel al que va dirigido este texto, se trata exclusivamente los aspectos analíticos relativos a la absorción molecular.

El instrumento que se ha desarrollado y perfeccionado a través de los años, para este tipo de medición, se denomina espectrofotómetro. Estos instrumentos varían en complejidad, facilidad de operación, forma, costo, etcétera, aunque todos tienen en común los principales componentes.

FIGURA 12-4



A. Fuente de radiación o emisión. Lámpara que emite luz de longitudes de onda que comprenden el rango requerido para el análisis determinado.
B. Dispersor. Filtro, prisma o rejilla, o red de difracción, que separa la luz en sus diferentes λ.
C. Selector de λ o monocromador. Selecciona una? requerida para el análisis y dispersa el resto.
D. Compartimiento para la celda. Lugar en que se pone la celda que contiene la muestra, de manera que el haz atraviese un determinado espesor de disolución.
E. Detector. Capta la energía transmitida por la muestra y la convierte en una señal eléctrica, que es proporcional a la cantidad de radiación captada por unidad de tiempo.
F. Registro. Amplifica la corriente eléctrica y mueve el lápiz de un registro, o la aguja de una escala calibrada, de modo que se recibe la señal en forma del grado de absorción o de transmitancia.

Es decir, la fuente de luz proporciona la luz que atraviesa la muestra. El selector de λ, o monocromador, dispersa todas las provenientes de la fuente, excepto aquella que se quiere utilizar en el análisis. A continuación, está el compartimiento para la celda, en que se coloca la muestra, y luego el detector, donde se mide la absorbancia. Por último, está el registro, que entrega la lectura.

El tipo de fuente de luz depende de la zona del espectro electromagnético en que se realiza el análisis. Por ejemplo, para luz visible, se utiliza una lámpara o un filamento de tungsteno y para UV se usan lámparas de descarga de hidrógeno.

El selector de λ, o monocromador, está constituido por un elemento dispersor, para descomponer la luz en λ individuales y por dos rendijas, o *slits*, que se ubican una delante y la otra detrás del elemento dispersor. La primera permite regular la intensidad de la luz que llega al monocromador y la segunda selecciona la que llegará a la muestra, que se encuentra en el compartimiento para la celda. De esta manera, girando el elemento dispersor en distintas direcciones, se puede variar la que incidirá sobre la muestra.

Tradicionalmente, el elemento dispersor era un prisma (trozo de vidrio triangular tridimensional), pero los instrumentos actuales utilizan redes de difracción.

El compartimiento para la celda es un sitio cerrado (no recibe luz del exterior), con lo cual la muestra es irradiada solo por el haz de luz que emerge del monocromador. La muestra, en disolución, se pone en un recipiente denominado celda o cubeta, que se ubica en el paso de haz de luz. Para trabajar en

la región visible se usan celdas de vidrio, mientras que para el UV deben ser de cuarzo (materiales que no absorben en la zona de trabajo respectiva)

Como la luz pasa a través de la disolución, su intensidad disminuye debido a la absorción por parte de las especies absorbentes que pueda haber en la muestra, de modo que la luz que incide en el detector es menos intensa.

El detector es un implemento que convierte la energía lumínica en energía eléctrica. Como la intensidad de la luz varía, la señal eléctrica que recibe el registro también varía y, por lo tanto, se registra el intervalo de absorción.

Arámetros relacionados con la absorción de luz

En la figura se ha esquematizado lo que ocurre cuando el haz de luz atraviesa una muestra. Para medir la cantidad de luz absorbida, lo que se hace es comparar la intensidad del haz que incide sobre la muestra (I_0), con la intensidad del haz que emerge después de atravesarla (I). Evidentemente, hay una relación directa entre la luz absorbida y la transmitida. De hecho, muchos instrumentos tienen ambas escalas en el registro.

El parámetro denominado transmitancia, T, se define como la razón entre la intensidad de luz que emerge y la que incide sobre la muestra, es decir:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Por lo tanto, la transmitancia es una fracción menor o igual a uno y también se puede expresar como porcentaje, con lo cual, el%T varía entre 0 y 100:

$$\%T = T \cdot 100$$

Pero la transmitancia no varía linealmente con la concentración, sino a través de una función logarítmica:

$$-\log \frac{I}{I_0} = -\log T = k \cdot C$$

donde, C es la concentración de la especie que absorbe y k la constante de proporcionalidad. Por eso, es más útil trabajar con absorbancia, A, que se define para resolver el problema de la linealidad con la concentración:

$$A = -\log T = 2 - \log \%T = k \cdot C$$

Factores que afectan la absorbancia

Concentración, C

La relación entre absorbancia y concentración es lineal, según ya se ha mencionado, pero es evidente que este no es el único parámetro que puede afectar la absorción característica de una muestra, por lo que hay que considerar otros factores, como los que se discuten a continuación.

Ancho de celda o camino óptico, *b*

También influye el camino o recorrido óptico, es decir, la distancia que debe recorrer el haz que atraviesa la muestra, el cual está dado por el ancho de la celda. La absorbancia varía linealmente con este parámetro que, muchas veces, se simboliza por *b*.

Absortividad o coeficiente de extinción molar, ξ

Es una constante cuyo valor indica la probabilidad de una transición. Esta constante es, por lo tanto, inherente a cada especie, debido a que la absorción dependerá de la facilidad con que se efectúen las transiciones electrónicas y vibracionales posibles en una determinada especie, a una longitud de onda determinada, en un disolvente dado. La absorbancia asimismo varía linealmente con este parámetro.

Los factores anteriores se conjugan estableciendo la Ley de Lambert-Beer.

$$A = \xi \cdot b \cdot C$$

Así, la constante de proporcionalidad antes mencionada involucra a ξ, que es el coeficiente de extinción molar, cuando *b* (camino óptico) se expresa en cm y la concentración, C, en mol/L.

De esta manera, para especies que cumplan esta ley, al graficar la absorbancia de disoluciones de distintas concentraciones, medidas a una misma λ_{max} y usando la misma celda (es decir, manteniendo ξ y *b* constantes), se debe obtener una recta.

Determinación de concentración

En numerosas disciplinas, habitualmente se requiere determinar concentraciones en muestras que contienen especies capaces de absorber luz.

Basándose en la Ley de Lambert-Beer, es posible efectuar tales determinaciones por distintos métodos:

– Se obtiene el ξ de la especie a analizar, a partir de la absorbancia de un patrón, medida a la λ_{max}. Así:

$$\xi_{especie} = \frac{A_{patrón}}{b \cdot C_{patrón}}$$

En una celda idéntica y a la misma λ_{max}, se mide la absorbancia, A_x, de la muestra de concentración desconocida, C_x. Así, la concentración requerida corresponde a:

$$C_x = \frac{A_x}{b \cdot \xi_{especie}}$$

Este método es el más rápido, pero muy poco preciso, por lo que, en general, no es recomendable.

– Se obtiene el ξ de la especie a analizar, a partir de las absorbancias de una serie de patrones, medidas a la λ_{max}: se grafican las absorbancias medidas, en función de la concentración y se traza la mejor recta. Este gráfico constituye la curva de calibrado.

Mediante interpolación en el gráfico, se puede determinar la concentración de la especie en una muestra cualquiera, midiendo su absorbancia en condiciones idénticas a las de trabajo.

Nótese que conociendo *b*, a partir de la pendiente de la recta, es posible determinar el valor de ξ con gran precisión. Para ello, igualmente se pueden usar calculadoras programables, o programas computacionales, en los que, a

partir de los datos obtenidos, se determina la ecuación de la recta, a través del método de los mínimos cuadrados:

$$A = k \cdot C + A_0$$

la pendiente, k, es (ξ·b) y el intercepto, A_0, debería ser cero.

Se debe ser cuidadoso en el uso de este método, debido a que si no se tiene un buen manejo del análisis estadístico, pueden pasar inadvertidos algunos errores o desviaciones importantes. En cambio, si además se construye la curva de calibrado, es posible apreciar visualmente la correlación entre los resultados obtenidos.

Este método es el más apropiado en el análisis basado en relaciones lineales entre la propiedad medida y la variable a determinar.

La recta debe pasar por cero, es decir, la absorbancia de una disolución cuya concentración en la especie analizada es cero, debe ser cero. En este aspecto se basa la calibración del instrumento: se ajusta el cero con una disolución que contiene todos los componentes de la muestra, excepto el que se desea determinar: disolución blanco.

Parte experimental

Determinación del espectro de absorción de la clorofila

- Utilizando el blanco adecuado, se calibra el instrumento, para determinar la absorbancia de la disolución de clorofila a distintas longitudes de onda, siguiendo las instrucciones que da el profesor.
- Se traza el espectro de absorción de clorofila, graficando A versus longitud de onda y se compara con el de la bibliografía.

Análisis espectrofotométrico de hierro en muestras de agua

- En matraces de aforo de 50 mL, se añade el volumen necesario de disolución patrón de hierro de 10 a 100 ppm, para obtener disoluciones de hierro de concentración 0,00 (blanco); 0,10; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00 y 5,00 ppm.
- En otro matraz de aforo de 50 mL, se coloca una alícuota de 25 mL de la muestra de agua.
- A cada uno de los matraces (patrones, blanco y muestra) se añade:
  – 0,5 mL de hidrocloruro de hidroxilamina al 10% m/v.

- 2,5 mL de *o* – fenantrolina al 0,1% m/v.
- 4,0 mL de acetato de sodio al 10% m/v.

• Se afora todos los matraces con agua destilada y se homogeneiza.
• Usando el blanco y una de las disoluciones patrón (de preferencia la de concentración intermedia, en este caso, la de 2,00 ppm), se determina el espectro del complejo Fe–*o*–fenentrolina, siguiendo el procedimiento descrito para clorofila (no olvidar calibrar cada vez que se cambia la longitud de onda).
• A partir del espectro obtenido, se determina la longitud de onda de máxima absorbancia,?max.
• Se selecciona esa longitud de onda en el instrumento, para leer la absorbancia de las demás disoluciones patrón.
• Se grafica Absorbancia vs concentración, para interpolar la concentración de hierro en la muestra de agua (recordar que la muestra original había sido diluida en un factor de 2).

Nota: En la preparación de las disoluciones se utiliza varios reactivos, cuya función es la siguiente:

• Hidrocloruro de hidroxilamina es un agente reductor, que asegura que el hierro se encuentre en su estado de oxidación 2+;
• *o*–fenentrolina es un ligando que reacciona con Fe^{2+}, para formar un ion complejo de color anaranjado, que es la especie que absorbe en la región visible;
• acetato de sodio permite ajustar el pH al valor óptimo para que la reacción se produzca adecuadamente (la formación del complejo es pH – dependiente).

Ejercicios

1. Para analizar los compuestos orgánicos, generalmente se trabaja a una longitud de onda de 254 nm:
   a. ¿Cuál es la longitud de onda, en cm?
   b. ¿Cuál es la frecuencia correspondiente a esa longitud de onda?
   c. ¿Cuál es la energía de la luz de esa longitud de onda?

2. Si la longitud de onda de un instrumento se cambia de 460 a 560 nm:
   a. ¿La energía ha aumentado o disminuido?
   b. ¿La frecuencia ha aumentado o disminuido?

3. Un tipo de luz A tiene una frecuencia mayor que un segundo tipo de luz, B:
   a. ¿Cuál tipo de luz tiene mayor energía?
   b. ¿Cuál tipo de luz tiene menor longitud de onda?

4. ¿A qué absorbancia corresponde una transmitancia, T, de 0,782?

5. ¿A qué absorbancia, A, corresponde un porcentaje de transmitancia,%T, de 53,8%?

6. Para una muestra en una celda de 1 cm, se obtiene una absorbancia de 0,437. Si el coeficiente de extinción molar de la especie analizada es 12456 L/mol · cm:
   a. ¿Cuál es la concentración molar de la especie en la muestra?
   b. ¿Cuál es la absorbancia si se utiliza una celda de 1 mm de camino óptico?
   c. ¿Cuál es la concentración molar de otra muestra análoga, cuyo%T resultó 68,4%?

7. Se prepara cinco disoluciones patrón y se mide su absorbancia, para determinar la concentración de una muestra problema. Usando celdas de 1 cm de camino óptico, se obtiene los siguientes resultados:

Absorbancia, A	**Concentración, C (ppm)**
0,104	1,0
0,198	2,0
0,310	3,0
0,402	4,0
0,500	5,0
0,334	X

   a. Calcule el coeficiente de extinción molar del analito, si se sabe que su masa molar es 62 g/mol.
   b. Calcule la concentración de la muestra problema, expresándola en todas las unidades que es posible hacerlo.

Anexo A

Frases R y S: frases de riesgo y seguridad

FRASES DE RIESGO: NATURALEZA DE LOS RIESGOS ESPECÍFICOS ATRIBUIDOS A LAS SUSTANCIAS Y PREPARADOS PELIGROSOS

Frases R

R1	Explosivo en estado seco
R2	Riesgo de explosión por choque, fricción, fuego u otras fuentes de ignición
R3	Alto riesgo de explosión por choque, fricción, fuego u otras fuentes de ignición
R4	Forma compuestos metálicos explosivos muy sensibles
R5	Peligro de explosión en caso de calentamiento
R6	Peligro de explosión, en contacto o sin contacto con el aire
R7	Puede provocar incendios
R8	Peligro de fuego en contacto con materiales combustibles
R9	Peligro de explosión al mezclar con materias combustibles
R10	Inflamable
R11	Fácilmente inflamable
R12	Extremadamente inflamable
R14	Reacciona violentamente con el agua
R15	Reacciona con el agua liberando gases extremadamente inflamables
R16	Puede explosionar en mezcla con sustancias comburentes
R17	Se inflama espontáneamente en contacto con el aire
R18	Al usarlo pueden formarse mezclas aire-vapor explosivas/inflamables
R19	Puede formar peróxidos explosivos

R20	Nocivo por inhalación
R21	Nocivo en contacto con la piel
R22	Nocivo por ingestión
R23	Tóxico por inhalación
R24	Tóxico en contacto con la piel
R25	Tóxico por ingestión
R26	Muy tóxico por inhalación
R27	Muy tóxico en contacto con la piel
R28	Muy tóxico por ingestión
R29	En contacto con agua libera gases tóxicos
R30	Puede inflamarse fácilmente al usarlo
R31	En contacto con ácidos, libera gases tóxicos
R32	En contacto con ácidos, libera gases muy tóxicos
R33	Peligro de efectos acumulativos
R34	Provoca quemaduras
R35	Provoca quemaduras graves
R36	Irrita los ojos
R37	Irrita las vías respiratorias
R38	Irrita la piel
R39	Peligro de efectos irreversibles muy graves
R40	Posibles efectos cancerígenos
R41	Riesgo de lesiones oculares graves
R42	Posibilidad de sensibilización por inhalación
R43	Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel
R44	Riesgo de explosión al calentarlo en ambiente confinado
R45	Puede causar cáncer
R46	Puede causar alteraciones genéticas hereditarias
R48	Riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada
R49	Puede causar cáncer por inhalación
R50	Muy tóxico para los organismos acuáticos

R51	Tóxico para los organismos acuáticos
R52	Nocivo para los organismos acuáticos
R53	Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medioambiente acuático
R54	Tóxico para la flora
R55	Tóxico para la fauna
R56	Tóxico para los organismos del suelo
R57	Tóxico para las abejas
R58	Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medioambiente
R59	Peligroso para la capa de ozono
R60	Puede perjudicar la fertilidad
R61	Riesgos durante el embarazo de efectos adversos para el feto
R62	Posible riesgo de perjudicar la fertilidad
R63	Posible riesgo durante el embarazo de efectos adversos para el feto
R64	Puede perjudicar a los niños alimentados con leche materna
R65	Nocivo: si se ingiere puede causar daño pulmonar
R66	La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel
R67	La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo
R68	Posibilidad de efectos irreversibles

Combinación de frases R

R14/15	Reacciona violentamente con el agua, liberando gases extremadamente inflamables
R15/29	En contacto con el agua, libera gases tóxicos y extremadamente inflamables
R20/21	Nocivo por inhalación y en contacto con la piel
R20/22	Nocivo por inhalación y por ingestión
R20/21/22	Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel

R21/22	Nocivo en contacto con la piel y por ingestión
R23/24	Tóxico por inhalación y en contacto con la piel
R23/25	Tóxico por inhalación y por ingestión
R23/24/25	Tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel
R24/25	Tóxico en contacto con la piel y por ingestión
R26/27	Muy tóxico por inhalación y en contacto con la piel
R26/28	Muy tóxico por inhalación y por ingestión
R26/27/28	Muy tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel
R27/28	Muy tóxico en contacto con la piel y por ingestión
R36/37	Irrita los ojos y las vías respiratorias
R36/38	Irrita los ojos y la piel
R36/37/38	Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias
R37/38	Irrita las vías respiratorias y la piel
R39/23	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación
R39/24	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por contacto con la piel
R39/25	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por ingestión
R39/23/24	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación y contacto con la piel
R39/23/25	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación e ingestión
R39/24/25	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por contacto con la piel e ingestión
R39/23/24/25	Tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación, contacto con la piel e ingestión
R39/26	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación
R39/27	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por contacto con la piel

R39/28	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por ingestión
R39/26/27	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación y contacto con la piel
R39/26/28	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación e ingestión
R39/27/28	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por contacto con la piel e ingestión
R39/26/27/28	Muy tóxico: peligro de efectos irreversibles muy graves por inhalación, contacto con la piel e ingestión
R42/43	Posibilidad de sensibilización por inhalación y por contacto con la piel
R48/20	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación
R48/21	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por contacto con la piel
R48/22	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por ingestión
R48/20/21	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación y contacto con la piel
R48/20/22	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación e ingestión
R48/21/22	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por contacto con la piel e ingestión
R48/20/21/22	Nocivo: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación, contacto con la piel e ingestión
R48/23	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación
R48/24	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por contacto con la piel
R48/25	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por ingestión

R48/23/24	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación y contacto con la piel
R48/23/25	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación e ingestión
R48/24/25	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por contacto con la piel e ingestión
R48/23/24/25	Tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación, contacto con la piel e ingestión
R50/53	Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medioambiente acuático
R51/53	Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medioambiente acuático
R52/53	Nocivo para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medioambiente acuático
R68/20	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por inhalación
R68/21	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por contacto con la piel
R68/22	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por ingestión
R68/20/21	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por inhalación y contacto con la piel
R68/20/22	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por inhalación e ingestión
R68/21/22	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por contacto con la piel e ingestión
R68/20/21/22	Nocivo: posibilidad de efectos irreversibles por inhalación, contacto con la piel e ingestión

FRASES DE SEGURIDAD: CONSEJOS DE PRUDENCIA RELATIVOS A LAS SUSTANCIAS Y PREPARADOS PELIGROSOS

Frases S

S1	Consérvese bajo llave
S2	Manténgase fuera del alcance de los niños
S3	Consérvese en lugar fresco
S4	Manténgase lejos de locales habitados
S5	Consérvese en…(líquido apropiado a especificar por el fabricante)
S6	Consérvese en…(gas inerte a especificar por el fabricante)
S7	Manténgase el recipiente bien cerrado
S8	Manténgase el recipiente en lugar seco
S9	Consérvese el recipiente en lugar bien ventilado
S12	No cerrar el recipiente herméticamente
S13	Manténgase lejos de alimentos, bebidas y piensos
S14	Consérvese lejos de…(materiales incompatibles a especificar por el fabricante)
S15	Conservar alejado del calor
S16	Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas – No fumar
S17	Manténgase lejos de materias combustibles
S18	Manipúlese y ábrase el recipiente con prudencia
S20	No comer ni beber durante su utilización
S21	No fumar durante su utilización
S22	No respirar el polvo

S23	No respirar los gases/humos/vapores/aerosoles [denominación(es) adecuada(s) a especificar por el fabricante]
S24	Evítese el contacto con la piel
S25	Evítese el contacto con los ojos
S26	En caso de contacto con los ojos, lávese inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico
S27	Quítese inmediatamente la ropa manchada o salpicada
S28	En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con…(productos a especificar por el fabricante)
S29	No tirar los residuos por el desagüe
S30	No echar jamás agua a este producto
S33	Evítese la acumulación de cargas electrostáticas
S35	Elimínense los residuos del producto y sus recipientes, con todas las precauciones posibles
S36	Úsese indumentaria protectora adecuada
S37	Úsense guantes adecuados
S38	En caso de ventilación insuficiente, úsese equipo respiratorio adecuado
S39	Úsese protección para los ojos/la cara
S40	Para limpiar el suelo y los objetos contaminados por este producto, úsese…(a especificar por el fabricante)
S41	En caso de incendio y/o explosión no respire los humos
S42	Durante las fumigaciones/pulverizaciones, úsese equipo respiratorio adecuado [denominación(es) adecuada(s) a especificar por el fabricante]
S43	En caso de incendio, utilizar… (los medios de extinción los debe especificar el fabricante). (Si el agua aumenta el riesgo, se deberá añadir: "No usar nunca agua")
S45	En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrele la etiqueta)
S46	En caso de ingestión, acúdase inmediatamente al médico y muéstrele la etiqueta o el envase
S47	Consérvese a una temperatura no superior a …°C (a especificar por el fabricante)

S48	Consérvese húmedo con… (medio apropiado a especificar por el fabricante)
S49	Consérvese únicamente en el recipiente de origen
S50	No mezclar con… (a especificar por el fabricante)
S51	Úsese únicamente en lugares bien ventilados
S52	No usar sobre grandes superficies en locales habitados
S53	Evítese la exposición – recábense instrucciones especiales antes del uso
S56	Elimínese esta sustancia y su recipiente en un punto de recogida pública de residuos especiales o peligrosos
S57	Utilícese un envase de seguridad adecuado para evitar la contaminación del medioambiente
S59	Remitirse al fabricante o proveedor para obtener información sobre su recuperación/reciclado
S60	Elimínense el producto y su recipiente como residuos peligrosos
S61	Evítese su liberación al medioambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad
S62	En caso de ingestión, no provocar el vómito: acúdase inmediatamente al médico y muéstrele la etiqueta o el envase
S63	En caso de accidente por inhalación, alejar a la víctima de la zona contaminada y mantenerla en reposo
S64	En caso de ingestión, enjuáguese la boca con agua (solamente si la persona está consciente)

Combinación de Frases S

S1/2	Consérvese bajo llave y manténgase fuera del alcance de los niños
S3/7	Consérvese el recipiente bien cerrado y en lugar fresco
S3/9/14	Consérvese el recipiente en lugar fresco y bien ventilado, y lejos de…(materiales incompatibles, a especificar por el fabricante)

S3/9/14/49	Consérvese únicamente en el recipiente de origen, en lugar fresco y bien ventilado, y lejos de…(materiales incompatibles, a especificar por el fabricante)
S3/9/49	Consérvese únicamente en el recipiente de origen, en lugar fresco y bien ventilado
S3/14	Consérvese en lugar fresco y lejos de…(materiales incompatibles, a especificar por el fabricante)
S7/8	Manténgase el recipiente bien cerrado y en lugar seco
S7/9	Manténgase el recipiente bien cerrado y en lugar bien ventilado
S7/47	Manténgase el recipiente bien cerrado y consérvese a una temperatura no superior a…°C (a especificar por el fabricante)
S20/21	No comer, ni beber, ni fumar durante su utilización
S24/25	Evítese el contacto con los ojos y la piel
S27/28	Después del contacto con la piel, quítese inmediatamente toda la ropa manchada o salpicada y lávese inmediata y abundantemente con… (productos a especificar por el fabricante)
S29/35	No tirar los residuos por el desagüe; elimínense los residuos del producto y sus recipientes, con todas las precauciones posibles
S29/56	No tirar los residuos por el desagüe; elimínese esta sustancia y su recipiente en un punto de recogida pública de residuos especiales o peligrosos
S36/37	Úsense indumentaria y guantes de protección adecuados
S36/37/39	Úsense indumentaria y guantes adecuados, y protección para los ojos/la cara
S36/39	Úsense indumentaria adecuada y protección para los ojos/la cara
S47/49	Consérvese únicamente en el recipiente de origen y a temperatura no superior a…°C (a especificar por el fabricante)

Anexo B

Unidades del Sistema Internacional (SI) de Medidas

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de materia	mol	mol
Corriente eléctrica	amperio	A

Unidades SI derivadas

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo	Definición
Área	metro cuadrado	m^2	
Volumen	metro cúbico	m^3	
Densidad	kilogramo por metro cúbico	kg/m^3	
Fuerza	Newton	N	$kg. m/s^2$
Presión	Pascal	Pa	N/m^2
Energía	joule	J	$kg. m^2/s^2$
Carga eléctrica	coulombio	C	A. s
Diferencia de potencial	voltio	V	J/(A. s)
Potencia eléctrica	vatio (watt)	W	J/s
Conductividad eléctrica	siemens	S	A/V
Resistencia eléctrica	ohmio	Ω	V/A
Radiactividad	becquerelio	Bq	1 desint/s

UNIDADES DE MEDIDA: MÚLTIPLOS Y SUBMÚLTIPLOS

Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{-18}	atto	a	10	deca	da
10^{-15}	femto	f	10^{2}	hecto	h
10^{-12}	pico	p	10^{3}	kilo	k
10^{-9}	nano	n	10^{6}	mega	M
10^{-6}	micro	μ	10^{9}	giga	G
10^{-3}	mili	m	10^{12}	tera	T
10^{-2}	centi	c	10^{15}	peta	P
10^{-1}	deci	d	10^{18}	exa	E

Conversiones entre unidades

Masa y peso
1 kilogramo (kg) = 1000 gramos (g)
1 kilogramo (kg) = 2,205 libras (lb)
1 libra (lb) = 453,59 gramos (g)
1 onza (oz) = 28,35 gramos (g)
1 tonelada (t) = 1000 kilogramos (kg)
Longitud
1 kilómetro (km) = 1000 metros (m)
1 metro (m) = 39,37 pulgadas (in) = 3,281 pies (ft) = 1,094 yardas (yd)
1 milla (mi) = 5280 pies (ft) = 1,609 kilómetros
1 pie (ft) = 0,3048 metros
1 pulgada (in) = 2,54 centímetros (cm)
1 Angstrom (Å) = 10^{-10} metros = 0,1 nanómetros (nm)
1 kilómetro (km) = 0,6215 millas (mi)
Volumen
1 litro (L) = 1000 mililitros (mL)
1 mL = 1 cm^3
1 m^3 = 1000 L = 10^6 cm^3 = 10^3 dm^3
1 L = 1 dm^3
1 galón (gal) (USA) = 3,785 litros (L)
1 galón (gal) (UK) = 4,546 litros (L)
Presión
1 atmósfera (atm) = 760 mm Hg = 1,013. 10^5 Pa = 1,013 bar = 1,169 kg/cm^2
1 bar = 10^5 Pa = 0.987 atm = 1,154 kg/cm^2 = 10^6 barias
1 libra por pulgada cuadrada (psi) = 6,89. 10^3 Pa = 0,068 atm
1 kg/cm^2 = 0,855 atm
1 Pa = 1 N/m^2 = 9,87. 10^{-6} atm = 7,5. 10^{-3} mm Hg
1 torr = 1 mm Hg

Tiempo
1 día = 24 horas (h)
1 hora (h) = 60 minutos (min) = 3.600 segundos (s)
1 min = 60 s
Temperatura
T (K) = (x °C + 273,15 °C) K/°C
T (°F) = 1,8 °F/°C. x °C + 32 °F
T (K) = 5/9 (K/°F) (x °F + 459,67 °F)

CONSTANTES FÍSICAS

Cantidad	Símbolo	Unidades del SI	Unidades tradicionales
Aceleración de la gravedad	*g*	9,806 m/s	980,6 cm/s
Carga electrónica	*e*	1,60219. 10^{-19} C	1,60219. 10–19 C
Constante de Boltzman	*k*	1,3807. 10^{-23} J/K	1,3807. 10^{-16} erg/K
Constante de Faraday	*F*	96487 C/mol e^- 96487 J/V. mol e^-	96487 C/eq
Constante de los gases	*R*	8,3145 J/(mol. K)	0,08206 (atm. L)/(mol. K) 1,987 cal (mol. K)
Constante de Planck	*h*	6,62622. 10^{-34} J. s	6,62622. 10^{-27} erg. s
Masa del electrón en reposo	*me*	9,10952. 10^{-31} kg	9,10952. 10^{-28} g 0,00054859 uma
Masa del neutrón en reposo	*mn*	1,67495. 10^{-27} kg	1,67495. 10^{-24} g
Masa del protón en reposo	*mp*	1,6726. 10^{-27} kg	1,6726. 10^{-24} g 1,007277 uma

Número de Avogadro	*N*	$6,022. 10^{23}$ partículas/mol	$6,022. 10^{23}$ partículas/mol
Relación entre carga y masa de un electrón	*e/m*	$1,7588. 10^{11}$ C/kg	$1,7588. 10^{8}$ C/g
Unidad de masa atómica	*uma*	$1,6606. 10^{-27}$ kg	$1,6606. 10^{-24}$ g
Velocidad de la luz (en el vacío)	*c*	$2,9979. 10^{8}$ m/s	$2,9979. 10^{10}$ cm/s
Volumen molar (STP)	*Vm*	$22,414. 10^{-3}$ m^3/mol	22,414 L/mol

Equivalencia entre unidades de energía

Unidad	**atm. L**	**joule (J)**	**caloría (cal)**	**eV**	**erg**
atm. L	1	101,328	24,218	$6,325. 10^{20}$	
joule (J)	$9,869. 10^{-3}$	1	0,2389	$6,242. 10^{18}$	$1. 10^{7}$
caloría (cal)	$4,129. 10^{-2}$	4,1840	1	$2,612. 10^{19}$	$4,18. 10^{7}$
eV	$1,581. 10^{-21}$	$1,602. 10^{-19}$	$3,829. 10^{-20}$	1	$1,60. 10^{-12}$
erg	$9,869. 10^{-10}$	$1. 10^{-7}$	$2,389. 10^{-8}$	$6,242. 10^{11}$	1

Constantes de ionización de algunos ácidos a 25 ºC

Nombre del ácido	**Fórmula**	**Ka_1**	**Ka_2**	**Ka_3**
Acético	CH_3COOH	$1,8.\ 10^{-5}$		
Acetilsalicílico	$C_9H_8O_4$	$3,0.\ 10^{-4}$		
Arsénico	H_3AsO_4	$5,8.\ 10^{-3}$		
Arsenioso	H_3AsO_3	$5,1.\ 10^{-10}$		
L–ascórbico	$C_6H_8O_6$	$8,0.\ 10^{-5}$		
Benzoico	C_6H_5COOH	$6,5.\ 10^{-5}$		
Bórico	H_3BO_3	$5,81.\ 10^{-10}$		
Butanoico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,52.\ 10^{-5}$		
Carbónico	H_2CO_3	$4,45.\ 10^{-7}$	$4,8.\ 10^{-11}$	
Cloroacético	C_1CH_2COOH	$1,4.\ 10^{-3}$		
Cianhídrico	HCN	$4,9.\ 10^{-10}$		
Cítrico	$HO_2C(OH)C(CH_2COOH)_2$	$8,4.\ 10^{-4}$	$1,8.\ 10^{-5}$	
Crómico	H_2CrO_4	$1,8.\ 10^{-1}$	$3,0.\ 10^{-7}$	
Fenol	C_6H_5OH	$1,3.\ 10^{-10}$		
Fluorhídrico	HF	$7,1.\ 10^{-4}$		
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5.\ 10^{-3}$	$6,2.\ 10^{-8}$	$4,8.\ 10^{-13}$
o-ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,12.\ 10^{-3}$	$3,91.\ 10^{-6}$	
Fumárico	trans-HOOCCH=CHCOOH	$8,85.\ 10^{-4}$	$3,21.\ 10^{-5}$	
Glicólico	$HOCH_2COOH$	$1,47.\ 10^{-4}$		
Hipobromoso	$HBrO$	$2,81.\ 10^{-9}$		
Hipocloroso	$HClO$	$3,98.\ 10^{-8}$		
Hipoyodoso	HIO	$3,16.\ 10^{-11}$		
Láctico	$CH_3CHOHCOOH$	$1,38.\ 10^{-4}$		
Maleico	cis-HOOCCH=CHCOOH	$1,3.\ 10^{-2}$	$5,9.\ 10^{-7}$	
Málico	$HOOCCHOHCH_2COOH$	$3,48.\ 10^{-4}$	$8.\ 10^{-6}$	

Malónico	$HOOCCH_2COOH$	$1,42. 10^{-3}$	$2,01. 10^{-6}$	
Mandélico	$C_6H_5(CHOHCOOH)$	$4,0. 10^{-4}$		
Metanoico o fórmico	$HCOOH$	$1,8. 10^{-4}$		
Nitroso	HNO_2	$4,5. 10^{-4}$		
Oxálico	$HOOCCOOH$	$5,60. 10^{-2}$	$5,42. 10^{-5}$	
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	$2,2. 10^{-12}$		
Pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4,3. 10^{-1}$		
Pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	$1,2. 10^{-1}$	$7,9. 10^{-3}$	$2,0. 10^{-7}$
Pirúvico	$CH_3COCOOH$	$3,2. 10^{-3}$		
Propanoico	CH_3CH_2COOH	$1,34. 10^{-5}$		
Selénico	H_2SeO_4	Ácido fuerte	$2,0. 10^{-2}$	
Selenioso	H_2SeO_3	$2,4. 10^{-3}$	$4,79. 10^{-9}$	
Succínico	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6,21. 10^{-5}$	$2,31. 10^{-6}$	
Sulfhídrico	H_2S	$9,5. 10^{-8}$	$1,1. 10^{-19}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Ácido fuerte	$1,2. 10^{-2}$	
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,4. 10^{-2}$	$6,3. 10^{-8}$	
Tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9,20. 10^{-4}$	$4,31. 10^{-5}$	
Tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Yódico	HIO_3	$1,6. 10^{-1}$		

Constantes de ionización de algunas bases a 25 ºC

Nombre de la base	Fórmula	Kb
Amoníaco	NH_3	$1,8.\ 10^{-5}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$3,8.\ 10^{-10}$
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	$4,1.\ 10^{-4}$
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$5,4.\ 10^{-4}$
Etilamina	$CH_3CH_2NH_2$	$5,6.\ 10^{-4}$
Hidracina	H_2NNH_2	$1,3.\ 10^{-6}$
Hidroxilamina	$HONH_2$	$1,1.\ 10^{-8}$
Metilamina	CH_3NH_2	$4,4.\ 10^{-4}$
Piperidina	$C_5H_{10}NH$	$1,26.\ 10^{-3}$
Piridina	C_5H_5N	$1,7.\ 10^{-9}$
Pirrol	C_4H_4NH	$2,5.\ 10^{-14}$
Pirrolidina	C_4H_8NH	$2,0.\ 10^{-3}$
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$6,4.\ 10^{-5}$
Urea	H_2NCONH_2	$1,5.\ 10^{-14}$

Constantes del producto de solubilidad a 25 ºC

Compuestos	Kps	Compuestos	Kps
Compuestos de aluminio		Compuestos de cadmio	
$AlAsO_4$	$1{,}6.\ 10^{-16}$	$Cd_3(AsO_4)_2$	$2{,}2.\ 10^{-33}$
$Al(OH)_3$	$1{,}8.\ 10^{-33}$	$CdCO_3$	$1{,}0.\ 10^{-12}$
$AlPO_4$	$9{,}84.\ 10^{-21}$	$Cd(CN)_2$	$1{,}0.\ 10^{-8}$
Compuestos de antimonio		$Cd(OH)_2$	$7{,}2.\ 10^{-15}$
Sb_2S_3	$1{,}6.\ 10^{-93}$	CdS	$8{,}0.\ 10^{-28}$
Compuestos de bario		Compuestos de calcio	
$Ba_3(AsO_4)_2$	$1{,}1.\ 10^{-13}$	$Ca_3(AsO4)_2$	$6{,}8.\ 10^{-29}$
$BaCO_3$	$8{,}1.\ 10^{-9}$	$CaCO_3$	$8{,}7.\ 10^{-9}$
$BaC_2O_4.\ 2H_2O$	$1{,}1.\ 10^{-7}$	$CaC_2O_4.\ H_2O$	$2{,}32.\ 10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1{,}17.\ 10^{-10}$	CaF_2	$4{,}0.\ 10^{-11}$
BaF_2	$1{,}7.\ 10^{-6}$	$Ca(OH)_2$	$5{,}02.\ 10^{-6}$
$Ba(OH)_2.\ 8H_2O$	$2{,}55.\ 10^{-4}$	$CaHPO_4$	$2{,}7.\ 10^{-7}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$1{,}3.\ 10^{-29}$	$Ca(H_2PO_4)_2$	$1{,}0.\ 10^{-3}$
$BaSeO_4$	$3{,}4.\ 10^{-8}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}2.\ 10^{-26}$
$BaSO_3$	$5{,}0.\ 10^{-10}$	$CaSO_3.\ 2H_2O$	$1{,}3.\ 10^{-8}$
$BaSO_4$	$1{,}1.\ 10^{-10}$	$CaSO_4.\ 2H_2O$	$3{,}14.\ 10^{-5}$
Compuestos de bismuto		Compuestos de cobalto	
BiOCl	$7{,}0.\ 10^{-9}$	$Co_3(AsO_4)_2$	$7{,}6.\ 10^{-29}$
$Bi(OH)_3$	$3{,}2.\ 10^{-40}$	$Co_3(PO_4)_2$	$2{,}05.\ 10^{-35}$
BiI_3	$7{,}71.\ 10^{-19}$	$Co(OH)_2$	$5{,}92.\ 10^{-15}$
$BiPO_4$	$1{,}3.\ 10^{-23}$	$Co(IO_3)_2.\ 2H_2O$	$1{,}21.\ 10^{-2}$
Bi_2S_3	$1{,}6.\ 10^{-72}$	CoS	$4{,}0.\ 10^{-21}$

CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD A 25 ºC

Compuestos	**Kps**	**Compuestos**	**Kps**
Compuestos de cobre		Compuestos de mercurio	
CuBr	$4,2.\ 10^{-8}$	Hg2Br2	$6,4.\ 10^{-23}$
CuCl	$1,72.\ 10^{-7}$	Hg2CO3	$3,6.\ 10^{-17}$
CuCN	$3,47.\ 10^{-20}$	Hg2Cl2	$3,5.\ 10^{-18}$
Cu2O	$1,0.\ 10^{-14}$	Hg2I2	$5,2.\ 10^{-19}$
CuI	$5,1.\ 10^{-12}$	Hg2SO4	$6,5.\ 10^{-7}$
Cu2S	$1,6.\ 10^{-48}$	Hg2(SCN)2	$3,2.\ 10^{-20}$
CuSCN	$1,77.\ 10^{-13}$	HgI2	$2,9.\ 10^{-29}$
Cu3(AsO4)2	$7,95.\ 10^{-36}$	HgBr2	$6,2.\ 10^{-20}$
CuCO3	$2,5.\ 10^{-10}$	HgS	$4,0.\ 10^{-54}$
Cu2[Fe(CN)6]	$1,3.\ 10^{-16}$	Compuestos de níquel	
Cu(OH)2	$2,2.\ 10^{-20}$	Ni3(AsO4)2	$1,9.\ 10^{-26}$
CuS	$6,0.\ 10^{-37}$	NiCO3	$6,6.\ 10^{-9}$
Compuestos de cromo		Ni(CN)2	$3,0.\ 10^{-23}$
CrAsO4	$7,8.\ 10^{-21}$	Ni(OH)2	$2,8.\ 10^{-16}$
Cr(OH)3	$3,0.\ 10^{-29}$	NiS	$1,4.\ 10^{-24}$
CrPO4	$2,4.\ 10^{-23}$	Compuestos de oro	
Compuestos de estaño		AuBr	$5,0.\ 10^{-17}$
Sn(OH)2	$5,45.\ 10^{-27}$	AuCl	$2,0.\ 10^{-13}$
SnS	$1,0.\ 10^{-26}$	AuI	$1,6.\ 10^{-23}$
Compuestos de estroncio		AuBr3	$4,0.\ 10^{-36}$
Sr3(AsO4)2	$4,29.\ 10^{-19}$	AuCl3	$3,2.\ 10^{-25}$
SrCO3	$1,6.\ 10^{-9}$	Au(OH)3	$1,0.\ 10^{-53}$
SrSO4	$3,8.\ 10^{-7}$	AuI3	$1,0.\ 10^{-46}$
Compuestos de hierro		Compuestos de plata	
FeCO3	$3,13.\ 10^{-11}$	Ag3AsO4	$1,03.\ 10^{-22}$
Fe(OH)2	$1,6.\ 10^{-14}$	AgBr	$7,7.\ 10^{-13}$

FeS	$6,0. 10^{-19}$	Ag2CO3	$8,1. 10^{-12}$
Fe4[Fe(CN)6]3	$3,0. 10^{-41}$	AgCl	$1,6. 10^{-10}$
Fe(OH)3	$1,1. 10^{-36}$	Ag2CrO4	$1,12. 10^{-12}$
Fe2S3	$1,4. 10^{-88}$	AgCN	$5,97. 10^{-17}$
Compuestos de magnesio		AgI	$8,3. 10^{-17}$
MgCO3	$4,0. 10^{-5}$	Ag3PO4	$8,89. 10^{-17}$
MgC2O4. 2H2O	$4,83. 10^{-6}$	Ag2SO3	$1,5. 10^{-14}$
MgF2	$5,16. 10^{-11}$	Ag2SO4	$1,4. 10^{-5}$
Mg(OH)2	1,2. 10–^{11}	AgSCN	$1,3. 10^{-12}$
Compuestos de manganeso		Ag2S	$6,0. 10^{-51}$
MnCO3	$2,24. 10^{-11}$	Compuestos de plomo	
Mn(OH)2	$4,6. 10^{-14}$	PbBr2	$6,6. 10^{-6}$
MnS	$3,0. 10^{-14}$	PbCl2	$2,4. 10^{-4}$
Compuestos de zinc		PbCO3	$3,3. 10^{-14}$
Zn3(AsO4)2	$2,8. 10^{-28}$	PbCrO4	$2,0. 10^{-14}$
ZnCO3	$1,46. 10^{-10}$	PbF2	$4,1. 10^{-8}$
Zn(OH)2	$1,8. 10^{-14}$	PbI2	$1,4. 10^{-8}$
Zn3(PO4)2	$9,1. 10^{-33}$	PbS	$3,4. 10^{-28}$
ZnSe	$3,6. 10^{-26}$		
ZnS	$3,0. 10^{-23}$		

Constantes molales de aumento ebulloscópico y descenso crioscópico de diversos líquidos

Disolvente	Tºc (ºC)	Kc (ºC/m)	Tºe (ºC)	Ke (ºC/m)
Agua	0	1,86	100	0,52
Acetona	-94,80	2,4	56,2	1,71
Ácido acético	16,6	3,90	117,9	2,93
Ácido fórmico	16,6	3,90	101,0	2,4
Alcanfor	178,4	37,7	208,3	5,95
Anilina	-5,96	5,87	184,3	3,69
Benceno	5,5	5,12	80,1	2,53
Ciclohexano	6,6	20,0	80,7	2,79
Cloroformo	-63,5	4,68	61,2	3,88
Dietiléter	-114,3	1,79	34,5	2,16
Disulfuro de carbono	-112	3,83	46,2	2,34
Etanol	-117,3	1,99	78,4	1,22
Fenol	40,5	7,27	181,4	3,04
Tetracloruro de carbono	-22,8	29,8	76,8	4,95

Presión de vapor de agua (PvH_2O) a diferentes temperaturas

T (ºC)	Pv (mm Hg)	T (ºC)	Pv (mm Hg)	T (ºC)	Pv (mm Hg)
0	4,5840	35	42,221	80	355,63
5	6,5449	40	55,391	85	434,04
10	9,2123	45	71,968	90	526,41
15	12,795	50	92,648	95	634,61
20	17,546	55	118,23	100	760,00
25	23,776	60	149,61	105	906,07
30	31,855	70	234,03	110	1074,56

Presión de vapor (Pv) de diversos líquidos a diferentes temperaturas

T (ºC)	Pv (mm Hg) Ácido acético	Pv (mm Hg) Benceno	Pv (mm Hg) Etanol
20	11,7	74,7	43,9
30	20,6	118,2	78,8
40	34,8	181,1	135,3
50	56,6	264,0	222,2
60	88,9	388,6	352,7
70	136,0	547,4	542,5
80	202,3	753,6	818,6

Anexo C

Solucionario de los ejercicios propuestos

Capítulo 3

1

a) $1 \cdot 10^{-11}$; una cs
b) $2{,}10001 \cdot 10^{1}$; seis cs
c) $1{,}004016 \cdot 10^{3}$; siete cs
d) $5{,}22216 \cdot 10^{2}$; seis cs
e) $1{,}03 \cdot 10^{-2}$; tres cs

2

a) 4 cs
b) 2 cs
c) 3 cs
d) 2 cs
e) 3 cs
f) 4 cs

3

a) 224
b) 17,2
c) 4,69
d) $3{,}8 \cdot 10^{-3}$
e) 6,8
f) 0,450
g) 0,806
h) 29,3

Capítulo 4

1

a) 272,7 mL de agua
b) 625 mL de agua
c) Al enfriar desde 100 °C: 1,09 g; al enfriar desde 80 °C: 2,5 g
d) Al enfriar desde 100 °C: 28,91 g; al enfriar desde 80 °C: 27,5 g

2

El agua primero funde y luego entra en ebullición (no se produce sublimación a presión atmosférica).
Para sublimar se debería trabajar a presión reducida, a una presión menor que la del punto triple.
Es importante destacar que un compuesto impuro puede sublimar, pero no así el producto puro: las transferencias de fase, obviamente, no se comportan según el mismo diagrama.

3

Solubilidad = 42,06g sal/100g H_2O

4

a) 23,35g KNO_3
b) 67,83g

5

a) CaH_2
b) Na
c) Na
d) P_2O_5

Capítulo 5

1

a) Mientras se recoge el destilado, la temperatura variará continuamente, desde 80 °C hasta 100 °C, debido a que los puntos de ebullición indican que no es posible separar mediante destilación simple a las sustancias puras: se recogerán sucesivamente, mezclas de distinta composición; inicialmente más ricas en el líquido más volátil (etanol).
Es decir:

Fig. A
Curva de destilación

b) Si la columna es eficiente (permite obtener el número de platos teóricos necesarios), se debería lograr la separación, por lo tanto, en teoría:

Fig. B
Curva de destilación

2

Trabajar a vacío o a presión reducida.

3

Fig. C.
Diagrama de fases

Valores estimados a partir del diagrama presentado:

a) T = 90 °C
Fracción molar de B = 0,2
Fracción molar de A = 0,8
20% B – 80% A

b) T = 90 - 100 °C
Fracción molar de B = 0,35
Fracción molar de A = 0,65
35% B – 65% A

c) T = 80 – 90 °C
Fracción molar de B = 0,05
Fracción molar de A = 0,95
5% B – 95% A

d) T = 100 °C
Fracción molar de B = 0,9
Fracción molar de A = 0,1
90% B – 10% A

4

Aplicando la Ley de Raoult, se obtiene que la presión de vapor de la mezcla, a dicha temperatura, es de 77,8 mmHg. Teniendo en cuenta que este valor es < P atmosférica, la mezcla no entra en ebullición.

Capítulo 6

1

a) R = 99,84%

2

a) 10,4 mg
b) 11,56 mg

3

Suponiendo volúmenes iguales de fases acuosa y orgánica, y considerando que una separación es cuantitativa cuando 99% de un soluto queda en una de las fases y 1% del otro soluto queda en la otra fase:
-Cloroformo:
Para A:%R = 0,4% (queda 99,6% en agua, es decir: 4,6 · 10-3 mg)
Para B:%R = 99,5% (pasa 99,5% a la fase orgánica, es decir: 1,89 mg)
-Éter:
Para A:%R = 4,8% (queda 95,2% en agua, es decir: 0,11 mg)
Para B:%R = 98,95% (pasa 98,95% a la fase orgánica, es decir: 1,89 mg)
Por lo tanto, la separación resulta más eficiente si se utiliza el cloroformo para realizar la extracción ("separación cuantitativa").

Capítulo 8

1

a) 0,88946
b) 0,87731

c) 0,53935
d) 0,89963
e) 1,83722

2

0,0777 g

3

2,1179 g

4

a) 2,5414 g
b) 2,2231 g
c) 2,9350 g

5

0,16% de As2O3

6

Fundamentalmente: trabajar con crisol y calcinando.

7

1,55%

Capítulo 9

1

a) 6,29% m/m
b) 26,32% m/m

2

a) 22,8 g
b) 998,24 g

3

1,74 m

4

F, V, F, F, F, F, F

5

375 mL

6

a) 63% p/v
b) 94,5 mL
c) 1,2 mol/L

7

1,9 mL

8

87,5 mL

9

0,60 mEq/mL

10

1,25 N

11

4,73% m/m

12

1,25 mol/L

Capítulo 10

1

2% m/v

2

3,23% m/m

3

a) 9,10 mol/L; 9,10 N; 9,7 m
b) Se miden 0,5 mL con pipeta volumétrica o aforada y, en un matraz de aforo de 500 mL se diluye, enrasando correctamente.

4

1,5 mol/L; 3,0 N

5

a) 2,6 (pH ácido)
b) 11,1 (pH básico)
c) 4,9 (pH ácido)
d) 1,5 (pH ácido)

6

$6{,}33 \cdot 10^{-9}$

7

pH = 4,7 para ambas disoluciones
La capacidad reguladora será mayor en la disolución tampón más concentrada: se encuentran presentes una mayor cantidad de moles de ácido y de base para neutralizar posibles cantidades de ácido o base añadidas.

8

75 mL

9

1,7 g/mL

10

0,67 mol/L

Capítulo 11

1

1,53 mL

2

0,0804 mol/L

3

0,3948 N

4

3,73 m/v; 37,32 g/L

5

3,88% m/m

6

0,545% m/m

7

6,54% m/v

Capítulo 12

1

a) $2{,}54 \cdot 10^{-5}$ cm
b) $1{,}18 \cdot 10^{15}$ s-1
c) $7{,}81 \cdot 10^{-12}$ erg/fotón

2

a) Al aumentar la longitud de onda, la energía ha disminuido
b) Al aumentar la longitud de onda, la frecuencia ha disminuido

3

a) EA > EB
b) λA < λB

4

0,107

5

0,269

6

a) $3{,}508 \cdot 10^{-5}$ mol/L
b) 0,0437
c) $1{,}325 \cdot 10^{-5}$ mol/L

7

a) $6292\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
b) 3,3 ppm

ÍNDICE DE MATERIAS

C

D

F

G

H

I

K

L

LL

M

N

O

P

R

S

T

U

V

Z

BIBLIOGRAFÍA

Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals, Wis. Aldrich Chemical, 1994-1995.

H. Beyer, W. Walter. Manual de química orgánica. Barcelona: Ed. Reverté, 1987.

R. Q. Brewster, C. A. Vander Wert, W. E. McEwen. Curso práctico de química Orgánica. Madrid: Alhambra, 1970.

T. Brown. Química. La ciencia central. México: Pearson Educación, 2009.

R. Chang. Química. México: Mc Graw-Hill, 2003.

CRC Handbook of chemistry and physics, Taylor and Francis Group, 2007.

S. Zumdahl. Chemistry. Lexington, MA: D. C. Heath & Co., 1986.

D. A. Skoog, J. J. Leary. Análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill, 1994.

D. A. Skoog. Principios de análisis instrumental. Argentina: Cengage Learning, 2008.

------. Fundamentos de química analítica. Madrid: Thomson, 2005.

H. D. Durst, G. W. Gokel. Química orgánica experimental. Barcelona: Reverté, 2007.

A. Gros, A. Domínguez. Abonos. Madrid: Mundi-Prensa, 1986.

J. Kenkel. Analytical Chemistry for Technicians. Chelsea: Lewis Publisher 1998.

S. Hernández, F. Zacconi. Taller teórico-práctico. Química de los productos naturales. Argentina: Ediuns, 2011.

M. A. del Valle, N. Valdebenito. Mediciones y métodos de uso común en el laboratorio químico. Santiago: Ediciones Universidad Católica de Chile, 1999.

G. Müller, M. Llano, H. García-Ortega. Laboratorio de química general. Barcelona: Reverté, 2010.

S. E. Delgado, L. N. Solís, Y. Muñoz Solá. Laboratorio de uímica general. México: McGraw Hill, 2012.

M. Valcárcel, A. Ríos, La calidad en los laboratorios analíticos. Barcelona: Reverté, 2002.

J. N. Miller, J. C. Miller, Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid: Editorial Prentice Hall. Pearson Education, 2004.

TEXTOS UNIVERSITARIOS

Cuando se realizan análisis de rutina o se contrastan hipótesis, se recurre a la experimentación. Tenemos la posibilidad de comprobar en el laboratorio casi todo lo que se postula en la teoría, porque la Química es una ciencia netamente experimental. Ello obliga a ser riguroso en la formación de los estudiantes y futuros profesionales para el trabajo práctico, siendo esto lo que se busca en este libro: guiar desde los primeros pasos, para asegurar la obtención de resultados confiables y reproducibles.

A través de este texto –dirigido a estudiantes de carreras científicas como Química, Química y Farmacia, Agronomía, Ingeniería Química, College en Ciencias Naturales o Ciencias de la Salud –, se adquieren los conocimientos teóricos y las herramientas prácticas fundamentales para el trabajo que se realiza en cualquier laboratorio químico.



EDICIONES UC